

Sveučilište u Zagrebu

**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **DIPLOMSKI RAD**

**Matija Martinko**

Zagreb, 2010.

Sveučilište u Zagrebu

**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **DIPLOMSKI RAD**

**UTJECAJ KOLIČINE I VRSTE ADITIVA NA MIKROSTRUKTURU  
ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

**Mentor: Prof.dr.sc. Lidija Ćurković**

**Matija Martinko**

Zagreb, 2010.

## Izjava i zahvala

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu „Utjecaj količine i vrste aditiva na mikrostrukturu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike“ izradio samostalno koristeći znanje stečeno tijekom studija na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Pri izradi rada veliku pomoć pružila mi je mentorica prof.dr.sc Lidija Ćurković kojoj se ovim putem zahvaljujem.

Također se zahvaljujem mag.ing.chem. Mariju Laliću i mag.ing.mech. Mateji Šnajdar na pruženoj pomoći prilikom pripreme i obrade uzoraka te laboratorijskih ispitivanja.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na pruženoj podršci i strpljenju tijekom studija i izrade diplomskog rada.

# Sadržaj

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	2
2.1.	DEFINICIJA I PODJELA KERAMIČKIH MATERIJALA .....	2
2.2.	PODJELA TEHNIČKE KERAMIKE .....	3
2.2.	ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	6
2.4.	POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE .....	9
2.4.1.	Oblikovanje .....	11
2.4.2.	Oblikovanje sirovca lijevanjem suspenzija .....	12
2.4.3.	Sinteriranje .....	15
2.5.	KERAMOGRAFIJA .....	19
2.5.1.	Priprema uzorka za keramografiju .....	19
2.5.1.1.	Uzimanje uzoraka rezanjem .....	21
2.5.1.2.	Zalijevanje uzoraka u polimerni materijal .....	22
2.5.1.3.	Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje .....	23
2.5.1.4.	Analiza uzoraka nakon poliranja .....	23
2.5.1.5.	Nagrizanje .....	28
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	29
3.1.	ODREĐIVANJE GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANIH UZORAKA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE .....	31
3.1.1.	Sinteriranje uzoraka aluminij oksidne keramike .....	32
3.2.	PRIPREMA SINTERIRANOG UZORKA ZA KERAMOGRAFIJU .....	33
3.2.1.	Zalijevanje uzorka .....	33
3.2.2.	Brušenje .....	34
3.2.3.	Poliranje .....	35
3.3.	ODREĐIVANJE UDJELA POROZNOSTI .....	36
3.4.	MIKROSTRUKTURA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE .....	37
4.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	40
4.1.	REZULTATI ODREĐIVANJA GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE .....	41
4.2.	REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA POROZNOSTI .....	52
4.3.	REZULTATI ODREĐIVANJA VELIČINE KRISTALNOG ZRNA .....	55
5.	ZAKLJUČCI .....	59
6.	LITERATURA .....	60



# Sažetak

U radu su korišteni uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike oblikovani lijevanjem suspenzija u gisani kalup. Napravljene su dvije skupine suspenzija s različitim aditivima i različitim sadržajem aditiva u svrhu određivanja utjecaja vrste i količine aditiva na mikrostrukturu.

Određena je dimenzijska gustoća sirovaca. Sirovci su potom sinterirani u električnoj peći na temperaturi od 1650 °C uz postepeno grijanje i hlađenje. Sinteranim uzorcima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike određena je dimenzijska gustoća. Izračunato je skupljanje uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike (po visini i promjeru) tijekom sinteriranja. Određeni su i gubici mase uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike tijekom sinteriranja.

Mikrostruktura toplinski nagriženih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike analizirana je optičkim mikroskopom (OM) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Na poliranom uzorku određen je udio pora, a nakon toplinskog nagrizanja određena je veličina kristalnog zrna. Udio pora određen je metodom točke i pomoću software- a. Prosječna veličina kristalnog zrna određen je metodom kruga, metodom crte, te analizom slike.

## **Popis oznaka i mjernih jedinica**

$V_f$	udio određene faze, [%]
$P_f$	broj točaka koje leže na traženoj fazi
$P_u$	ukupni broj točaka
$n_u$	zrna unutar kruga
$n_k$	broj zrna na liniji
$N$	broj zrna po $\text{mm}^2$
$G$	veličina zrna [ $\mu\text{m}$ ]
$M$	povećanje
$\rho$	gustoća, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$h$	visina valjka, [mm]
$\pi$	Ludolfov broj
$\Delta m$	gubitak mase, [g, %]
$V$	volumen krnjeg stošca, [ $\text{cm}^3$ ]
$v$	visina stošca, [mm]
$R$	promjer donje baze stošca, [mm]
$r$	promjer gornje baze stošca, [mm]
$m$	masa, [g]
$m_1$	masa sirovca, [g]
$\Delta m$	promjena mase, [%, g]
$m_2$	masa sinteriranog uzorka, [g]
$d_{\min}$	širina zrna (manja dimenzija), [mm]
$d_{\max}$	duljina zrna (veća dimenzija), [mm]
$\overline{Ar}$	'Aspect ratio' – omjer širine i duljine zrna
$L_s$	stvarna duljina, [mm]
$L$	duljina linije, [mm]
$n_k$	broj zrna na liniji
$O$	opseg kruga, [mm]
$O_s$	stvarni opseg, [mm]
$\rho_t$	teorijska gustoća, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

## Popis slika

Slika 1. SiC keramika	Slika 2. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramika	Slika 3. ZrO <sub>2</sub> keramika .....	2
Slika 4. Primjer uporabe keramičkih materijala s obzirom na svojstva [10] .....			4
Slika 5. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2] .....			7
Slika 6. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2] .....			8
Slika 7. Utjecaji na mikrostrukturu [2] .....			9
Slika 8. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnju obradu (sinteriranje) .....			11
Slika 9. Dijagram toka oblikovanja keramičkih proizvoda lijevanjem suspenzija [10] .....			14
Slika 10. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1] .....			16
Slika 11. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [4] .....			17
Slika 12. Suho sinteriranje [4] .....			18
Slika 13. Mokro sinteriranje [4] .....			18
Slika 14. Dijagram tijeka pripreve uzorka za keramografiju [6, 7, 9] .....			20
Slika 15. Zalijevanje uzoraka: a) uzorak u masi			
	b) ulijevanje na toplo		
	c) ulijevanje na hladno [6] .....		22
Slika 16a. Stvarna slika površine	Slika 16b. Površina u 8-bit formaciji .....		26
Slika 17a. Površina na 'threshold' 160.	Slika 17b. Površina na 'threshold' 200 .....		27
Slika 18. Uređaj za homogenizaciju praha Pulverisette 6, Frisch .....			30
Slika 19. Uzorci u obliku krnjih stožaca .....			31
Slika 20. Pomična mjerka korištena za određivanje dimenzija uzoraka .....			31
Slika 21. Vaga Ohaus Analytical plus .....			32
Slika 22. Zaliveni uzorci .....			34
Slika 23. Struers DAP – V .....			35
Slika 24. Uređaj za poliranje Buehler .....			36
Slika 25. Mikroskop Olympus GX 51 .....			36
Slika 26. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS .....			37
Slika 27. Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum .....			38
Slika 28. Napareni uzorci .....			38
Slika 29. Strukturna formula aluminijeva spinela .....			40
Slika 30. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K1 i b) R1 .....			53
Slika 31. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K2 i b) R2 .....			54
Slika 32. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K3 i b) R3 .....			54
Slika 33. Mikrostruktura toplinski nagriženog R1 (a) i K1 (b) uzoraka			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike pri povećanju 5000 x .....		55
Slika 34. Mikrostruktura toplinski nagriženog R2 (a) i K2 (b) uzoraka			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike pri povećanju 5000 x .....		56
Slika 35. Mikrostruktura toplinski nagriženog R3 (a) i K3 (b) uzoraka			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> keramike pri povećanju 5000 x .....		56

## Popis tablica

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera .....	6
Tablica 2. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2] .....	10
Tablica 3. Ovisnost čvrstoće sirovca o vrsti veziva [12] .....	13
Tablica 4. Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1] .....	17
Tablica 5. Sastav priređenih $\text{Al}_2\text{O}_3$ suspenzija .....	29
Tablica 6. Parametri brušenja.....	34
Tablica 7. Parametri poliranja.....	35
Tablica 8. Parametri pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM- a) i naparivanja uzoraka prije analize mikrostrukture .....	39
Tablica 9. Izmjerene vrijednosti dimenzija $\text{Al}_2\text{O}_3$ sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.....	42
Tablica 10. Vrijednosti volumena, mase i gustoće $\text{Al}_2\text{O}_3$ sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.....	43
Tablica 11. Izmjerene dimenzije uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike oblikovane postupkom lijevanja nakon sinteriranja .....	44
Tablica 12. Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike oblikovane postupkom lijevanja .....	45
Tablica 13. Skupljanje ispitivanih uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike oblikovane postupkom lijevanja.....	47
Tablica 14. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru gornje baze .....	48
Tablica 15. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru donje baze .....	49
Tablica 16. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po visini krnjeg stošca .....	50
Tablica 17. Gubitak masa uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike oblikovanih postupkom lijevanja .....	51
Tablica 18. Udjeli poroznosti određeni različitim metodama .....	52
Tablica 19. Vrijednosti omjera duljine i širine zrna po uzorku .....	57
Tablica 20. Vrijednosti veličina kristalnog zrna uzoraka $\text{Al}_2\text{O}_3$ keramike određene metodom kruga i crte.....	58

## **1. UVOD**

Keramički materijali ili keramika su anorganski materijali koji se sastoje od metalnih ili nemetalnih elemenata povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike zbog svoje izuzetno široke primjene je aluminij oksidna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramika.

Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i kemijska postojanost.

Mikrostruktura svih tehničkih materijala pa tako i tehničke keramike utječe na cijeli niz svojstava među kojima su mehanička, tribološka, korozijska, toplinska, električna i sl. Znanstvena istraživanja često pokušavaju povezati svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje, ali i način pripreme i oblikovanja sirovca općenito se odražavaju na mikrostrukturu gotovog keramičkog proizvoda.

U ovom radu ispitat će se utjecaj količine i vrste aditiva pri lijevanju suspenzije u gipsani kalup na mikrostrukturne parametre aluminij oksidne keramike: poroznost i veličinu kristalnog zrna.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. DEFINICIJA I PODJELA KERAMIČKIH MATERIJALA

Keramički materijali su anorganski i nemetalni čvrsti spojevi, koji postižu svoja tipična svojstva pod utjecajem visoke temperature ili ponekad pod utjecajem temperature i tlaka [1]. Takvi čvrsti spojevi uključuju barem dva elementa pod uvjetom da je barem jedan od njih nemetal.

Naziv ove skupine materijala potječe od grčke riječi (*κεραμος*) *keramos* što znači lončarska roba ili glineno posuđe. Iz navedenog bi se moglo zaključiti da se od keramike izrađuje samo posuđe. Povijesno gledano to je možda i točno, ali tijekom godina razvili su se razni materijali koji se mogu smatrati keramikom. Anglosaksonski jezici pod pojmom 'ceramics', uz keramiku, podrazumijevaju i staklo, emajl, staklokeramiku te anorganska vezivna sredstva (cement, vapno, gips). [2]

Keramička industrija u Njemačkoj dijeli keramiku prema veličini zrna na grubu keramiku (granična veličina zrna iznosi od 0,1 mm do 0,2 mm) i na finu keramiku (ako su sastavni dijelovi strukture manji od 0,1 mm i nisu vidljivi okom, neovisno o materijalu) [2].

U grubu keramiku ubraja se opeka i ostali uobičajeni vatrostalni materijali. U sitnozrnatu, odnosno, finu keramiku ubrajaju se keramika za kuhinjsko posuđe, keramika za sanitarije, ukrasna keramika te zidne i podne pločice. Najvažniji predstavnik fine keramike je tehnička keramika. Tehnička keramika je skupni naziv za sve keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu. Takva keramika se opisuje različitim pojmovima poput visokokvalitetne keramike, konstrukcijske, industrijske, inženjerske, funkcionalne, rezne keramike, elektrokeramike i biokeramike [2]. Primjeri proizvoda nekih od navedenih vrsta keramike nalaze se na Slikama 1, 2 i 3.



Slika 1. SiC keramika.



Slika 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramika.



Slika 3. ZrO<sub>2</sub> keramika.

## **2.2    PODJELA TEHNIČKE KERAMIKE**

Tehnička keramika je sve zastupljeniji materijal čije prednosti u odnosu na ostale materijale sve više dolaze do izražaja. S obzirom na sve širu primjenu i sve češća istraživanja i otkrića na području keramike, raste i broj i vrsta podjela navedene skupine materijala.

Najčešća podjela tehničke keramike je:

- prema namjeni,
- prema kemijskom sastavu.

Podjela tehničke keramike prema namjeni:

- funkcionalna keramika,
- visokokvalitetna keramika,
- konstrukcijska keramika (inženjerska keramika),
- elektrokeramika,
- rezna keramika,
- biokeramika.

**Funkcionalna keramika** je visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste u određenu svrhu (npr. keramički dijelovi koji iskazuju posebna električna, magnetska, dielektrična ili optička svojstva).

**Visokokvalitetna keramika** je visokorazvijen, visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva.

**Konstrukcijska keramika (inženjerska keramika)** podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja (npr. savojna i tlačna).

**Elektrokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se, na temelju svojih specifičnih svojstava, primjenjuje u elektrotehnici i elektronici.

**Rezna keramika** je visokokvalitetna keramika, koja je zbog svoje otpornosti na trošenje i visoke temperature, prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica (tokarenje, bušenje, glodanje).

**Biokeramika** je visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicini, tj. u ljudskom organizmu (za nadomjestke, izradu i popravak tvrdog tkiva, kostiju, zubi itd.).

Na Slici 4 prikazani su primjeri uporabe keramičkih materijala s obzirom na njihova svojstva [10].



Slika 4. Primjer uporabe keramičkih materijala s obzirom na svojstva [10].

Prema kemijskom sastavu tehnička keramika se može podijeliti u sljedeće grupe:

- silikatna keramika,
- neoksidna keramika,
- oksidna keramika.



**SILIKATNA KERAMIKA** je najstarija vrsta keramike. Ona je najzahvalnija po pitanju cijene te je i pristupačnija od oksidne i neoksidne keramike zbog brojnih proizvodnih zahtjeva koje zadovoljava. Glavne sirovine kod njezine proizvodnje su glina, kaolin i talk. U silikatnu keramiku se ubrajaju porculan, steatit, kordijerit i mulit. Primjena ove keramike je u termotehnici, mjernoj i regulacijskoj tehnici, procesnoj tehnici te za izradu elektroinstalacija i vatrostalnih proizvoda [2].

**NEOKSIDNA KERAMIKA** je skupan naziv za keramičke materijale na temelju spojeva bora, ugljika, dušika i silicija. U ovu skupinu se ne ubrajaju ugljični proizvodi od amornog grafita. Najvažniji predstavnici ove skupine su silicijev karbid, silicijev nitrid, aluminijski nitrid, borov nitrid i borov karbid. Najčešća primjena neoksidne keramike je pri visokim temperaturama (dijelovi turbina i motora, dijelovi filtera i izmjenjivača topline). Koristi se kod alata za izvlačenje žica i cijevi te kod dijelova pumpi za agresivne medije u kemijskoj industriji i kod lonaca u metalurgiji za taljenje aluminijskih i bakrenih legura [4].

**OKSIDNA KERAMIKA** obuhvaća grupu materijala čiji sastav su uglavnom jednokomponentni i jednofazni metalni oksidi. Oksidna keramika ima izuzetno nizak ili nikakav udio staklene faze. Sirovine, visokog stupnja čistoće, proizvode se sinteriranjem pri čemu se dobiva ujednačena mikrostruktura. Predstavnici jednokomponentnih sustava su aluminijski oksid, magnezijev oksid, cirkonijski oksid i titanov oksid. Višekomponentni sustavi dijele se na miješanu oksidnu keramiku (aluminijski titanat, olovni cirkonij titanat [piezokeramika]) i na kompozitnu keramiku (aluminijski oksid ojačan cirkonijskim oksidom). Primjena oksidne keramike je u elektrotehnici i elektronici, ali se primjenjuje i u neelektrične svrhe, primjerice, u industriji papira ili tekstilnoj industriji.

## 2.2. ALUMINIJEVA OKSIDNA KERAMIKA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Aluminij oksidna ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keramika je najvažniji materijal iz grupe oksidne keramike s obzirom na izuzetno široku primjenu [4]. Najčešće se primjenjuje keramika s udjelom aluminijeva oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u rasponu od 80% do 99%. Najznačajnija svojstva aluminij oksidne keramike su:

- visoka gustoća (obzirom na druge vrste keramika),
- niska žilavost,
- visoka čvrstoća,
- visoka tvrdoća,
- temperaturna stabilnost,
- velika otpornost abrazijskom trošenju,
- dobar električni izolator,
- otpornost prema djelovanju agresivne okoline (osim ograničene otpornosti prema lužinama),
- korozijska postojanost pri povišenim temperaturama,
- niska cijena sirovine.

Usporedba svojstava tehničke keramike sa svojstvima metala i polimera prikazana je u Tablici 1.

Tablica 1. Usporedba svojstava keramike, metala i polimera.

	Keramika	Metal	Polimeri
Tvrdoća	↑	↓	↓
Modul elastičnosti	↑	↑	↓
Otpornost na visoke temperature	↑	↓	↓
Toplinska rastezljivost	↓	↑	↑
Duktilnost	↓	↑	↑
Otpornost na koroziju	↑	↓	↓
Otpornost na trošenje	↑	↓	↓
Električna vodljivost	↕	↑	↓
Gustoća	↓	↑	↓
Toplinska vodljivost	↕	↑	↓
↑ Tendencija k višim vrijednostima    ↓ Tendencija k nižim vrijednostima			

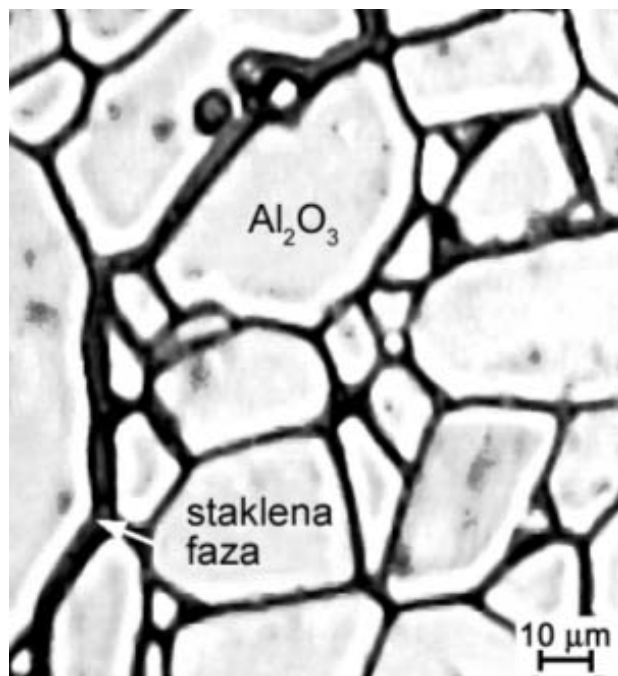
Zbog navedenih svojstava aluminij oksidna keramika primjenjuje se u sljedećim područjima:

- industriji sanitarija za brtvene elemente,
- elektrotehnici za izolacijske dijelove,
- elektronicima za supstrate,
- strojogradnji i izgradnji postrojenja za dijelove otporne na trošenje,
- kemijskoj industriji za dijelove otporne na koroziju, visoke temperature, paru, taline i trosku,
- mjernoj tehnici za zaštitne cijevi termoelemenata za mjerenja pri visokim temperaturama,
- medicini za implantate,
- za visokotemperaturnu primjenu poput sapnica za plamenik i nosače cijevi grijača.

Ovisno o udjelu aluminij oksida, aditiva, nečistoća i procesa sinteriranja mogu se dobiti različite strukture, a time i različita svojstva aluminij oksidne keramike (Slike 5 i 6).



*Slika 5. Mikrostruktura sitnozrnate aluminij oksidne keramike [2].*



*Slika 6. Mikrostruktura grubokristalne aluminij oksidne keramike [2].*

Dakle, aluminijeva oksidna keramika razlikuje se od ostalih materijala po slijedećim svojstvima: visoka gustoća, niska žilavost, visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra otpornost abrazijskom trošenju, otporna prema djelovanju agresivne okoline, osim ograničene otpornosti prema lužinama, dobar električni izolator, niska otpornost toplinskom umoru i niska cijena sirovine [3].

## **2.4 POSTUPCI PROIZVODNJE TEHNIČKE KERAMIKE**

Proizvodnja tehničke keramike je proces koji se odvija u nekoliko faza. Svaka od tih faza je ključna za svojstva koja će keramika u konačnici sadržavati. Na Slici 7 prikazani su elementi koji u procesu proizvodnje utječu na mikrostrukturu a time i na svojstva keramičkog materijala [2].



*Slika 7. Utjecaji na mikrostrukturu [2].*

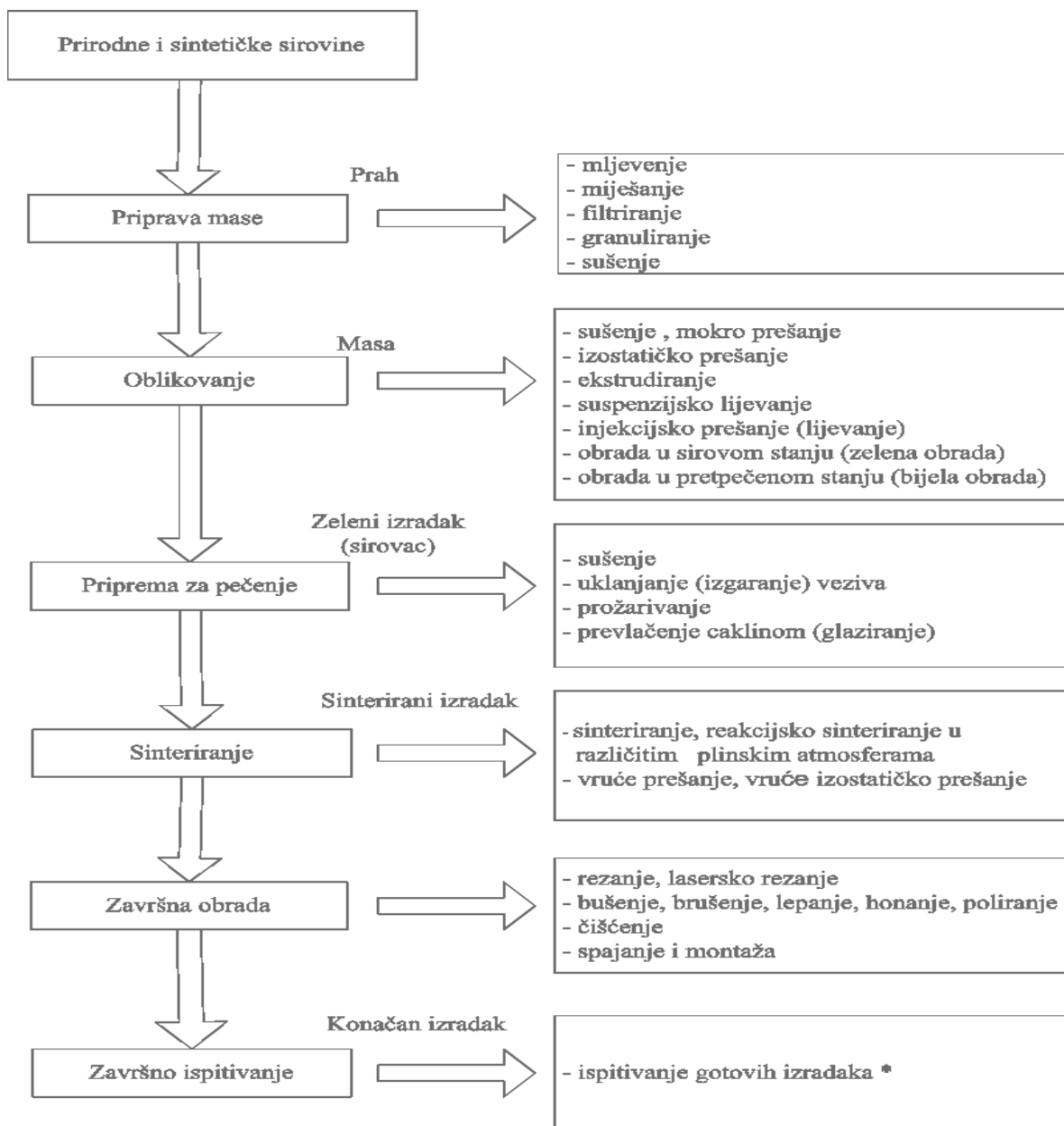
U cjelokupnom kompleksnom procesu proizvodnje, svojstva praha, oblikovanje i proces sinteriranja zajedno utječu na stvaranje presudno važne mikrostrukture i time željenih svojstava proizvoda.

Keramički materijali dobivaju se tehnološkim procesom, koji se sastoji od sljedećih postupaka:

- Priprava keramičkog praha za oblikovanje,
- Oblikovanje (dobivanje sirovca),
- Obrada sirovca,
- Sinteriranje (pečenje sirovca),
- Završna obrada,
- Kontrola kvalitete proizvoda,
- Čišćenje proizvoda,
- Pakiranje proizvoda.

Najvažniji postupci u proizvodnji keramičkog materijala su priprava keramičkog praha, oblikovanje (dobivanje sirovca), a posebno je značajan postupak sinteriranja (pečenja sirovca). Tijek proizvodnje keramičkih materijala prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. Tijek proizvodnje keramičkih materijala [2].



\* - po specifičnim zahtjevima kupaca

## 2.4.1 Oblikovanje

Oblikovanjem se postiže zgušnjavanje mase čime se dobiva dovoljna čvrstoća i oblik koji omogućuju daljnu obradu (prikazano na Slici 8).



Slika 8. Zgušnjavanje mase oblikovanjem za daljnu obradu (sinteriranje).

Pri postupcima oblikovanja važno je da se dobiju sirovci koji imaju jednaku gustoću i teksturu po cijelom presjeku. Ako bi prilikom oblikovanja dobili sirovce koji imaju različitu gustoću, postupkom pečenja (sinteriranja) pojaviti će se zaostala naprezanje i doći će do deformacije [2]. Izbor postupka oblikovanja ovisi o geometriji i veličini proizvoda, kao i o zahtjevima koji se pred njega postavljaju.

Prilikom postupka oblikovanja dobiva se sirovac, odnosno, sirovi keramički proizvod spreman za pečenje. Masa za oblikovanje se sastoji od sirovine, pomoćnog sredstva za sinteriranje (uglavnom anorganske tvari, poput MgO) te sredstava za oblikovanje, što su uglavnom organske tvari poput sredstva za tečenje, sredstva za plastificiranje i sredstva za ojačanje [1]. Mase za oblikovanje se prema udjelu vlage dijele na :

- suspenzije (udio vlage oko 60 – 70%),
- keramička tijesta (udio vlage oko 25 – 30%)
- granulat (keramički prah) (udio vlage oko 5%).

Pri dobivanju sirovine za dobivanje aluminij oksidne keramike, cilj je dobiti granulat, odnosno, keramički prah koji ima određeni udio vlage u sebi, ovisno o postupku dobivanja sirovca. Takva masa za oblikovanje se preša, ekstrudira ili lijeva u kalupe.

## **2.4.2 Oblikovanje sirovca lijevanjem suspenzija**

Suspenzije su smjese za oblikovanje sirovca sa udjelom vlage većim od 60%. Sastoje se od čestica keramike u vodi i aditiva od kojih svaki ima određenu funkciju.

Dva su osnovna načina oblikovanja sirovca od suspenzija: lijevanje suspenzija i lijevanje suspenzija pomoću tlaka.

Lijevanje suspenzija je postupak kod kojeg se suspenzija lijeva u gipsani kalup koji upija vodu stvarajući sloj očvrslog materijala. Ovaj postupak može trajati dok se ne stvori tanka, čvrsta obloga ili dok čitav obradak ne očvrsne.

Suspenzije se prema veličini čestica dijele na fine ( $0,1\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$ ) i grube suspenzije ( $5\mu\text{m} - 2000\mu\text{m}$ ).

Osim vrste i količine aditiva, na kakvoću sirovca, a kasnije i na kakvoću konačnog keramičkog proizvoda utječe i granulat te njegova čistoća.

Aditivi koji se dodaju u suspenziju mogu imati ulogu [10]:

- veziva,
- plastifikatora,
- lubrikanta,
- sredstva za smanjenja viskoznosti,
- sredstva za vlaženje,
- disperzanta,
- fungicida i baktericida.

**VEZIVA** su aditivi koji se dodaju u suspenzije kako bi sirovac imao željenu čvrstoću nakon sušenja. Mogu biti organska (prirodne gume, celulozni eteri, akrilne smole, vosak, glikol...) i anorganska (otopine fosfata, silikata, aluminata i sl.) [11]. Postoji velik broj vrsta veziva, a također se razvijaju i nova veziva sa sve boljim svojstvima. U Tablici 3 nalazi se ovisnost čvrstoće sirovaca o vrsti veziva [12].



Tablica 3.Ovisnost čvrstoće sirovca o vrsti veziva [12].

Vezivo	Čvrstoća sirovca (MPa)
Duramax (akrilna suspenzija)	6,5
PVA (polivinilalkohol)	0,7
PEG (polietilenglikol)	0,4

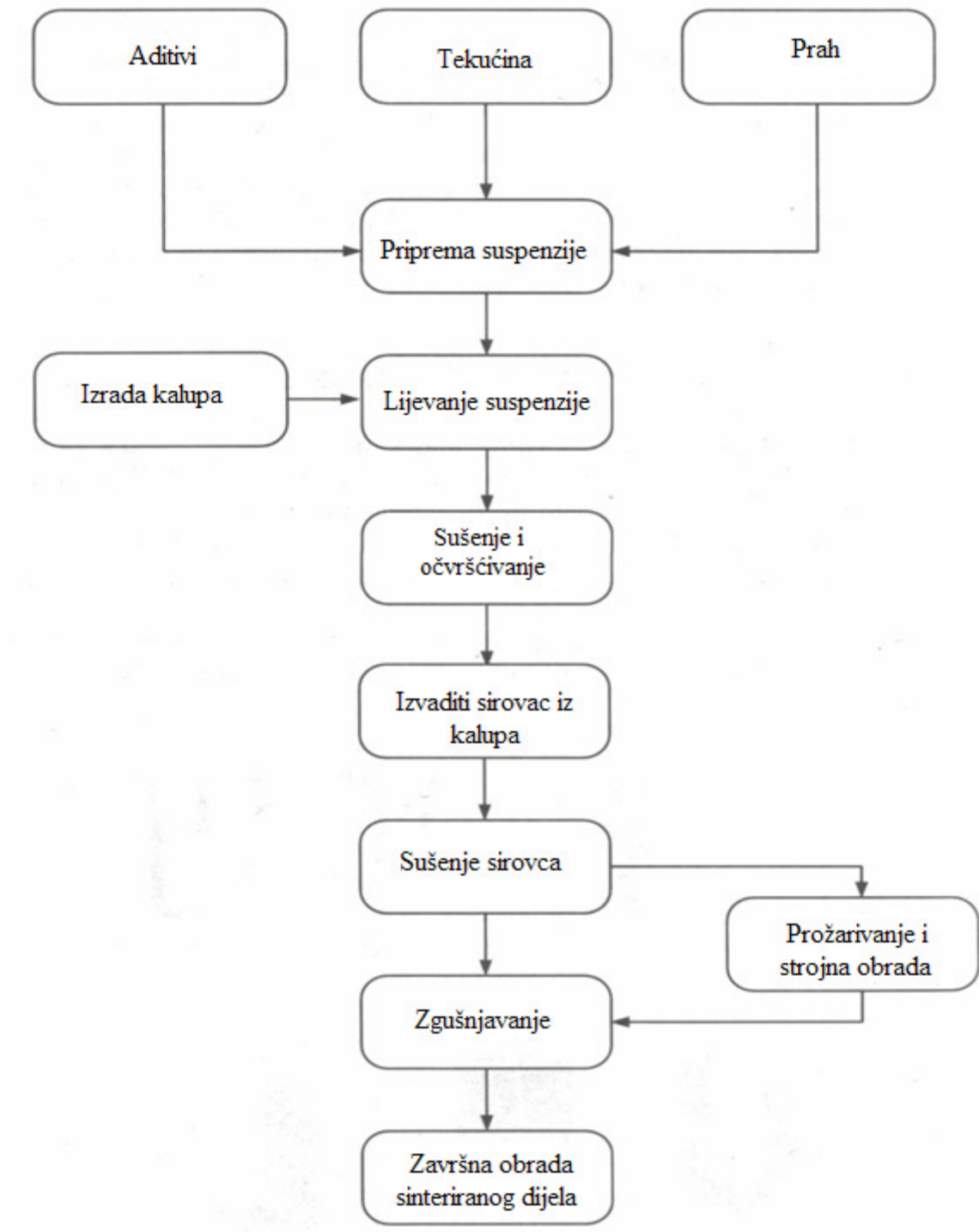
**PLASTIFIKATORI** se dodaju kako bi se smanjio utjecaj temperature na sposobnost kalupljenja materijala veziva te na viskoelastičnost same suspenzije. Primjeri plastifikatora su etilen glikol, glicerol, polietilen glikol, dibutilftalat i sl.

**LUBRIKANTI** su aditivi koji se dodaju u svrhu lakšeg odvajanja sirovca od kalupa nakon lijevanja suspenzije u njega. Postoje i međumolekularni lubrikanti koji smanjuju trenje između molekula i time poboljšavaju lživljivost suspenzije (npr. stearinska kiselina  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  i sl. ).

**SREDSTVA ZA SMANJENJE VISKOZNOSTI** se primjenjuju kako bi se smanjilo trenje među česticama otopine i time se smanjila viskoznost suspenzije. Na taj se način osigurava popunjavanje kalupa složenijih oblika i geometrije.

Priprema sirovca lijevanjem suspenzija je postupak kod kojeg se prvo pripremi suspenzija miješanjem vode, keramičkog praha određene veličine čestica te aditiva određenih svojstava. Suspenzija se zatim lijeva u kalupe od materijala koji ima velik afinitet prema vodi – najčešće gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Slijedi sušenje i očvršćenje sirovca, micanje kalupa, dodatno isušivanje zagrijavanjem te strojna obrada ako je potrebna. Sinteriranjem dolazi do zgušnjavanja, a eventualnom strojnom obradom formira se gotovi proizvod.

Čitav postupak dobivanja keramičkog proizvoda lijevanjem suspenzija prikazan je na Slici 9 [11].



Slika 9. Dijagram toka oblikovanja keramičkih proizvoda lijevanjem suspenzija [10].

Kako bi proizvod imao željena svojstva, pojedinih koji također treba uzimati u obzir su veličina čestica praha, kemijska čistoća praha, viskoznost suspenzije, djelovanje površinske aktivne tvari, zeta potencijal čestica, taloženje i sl.

### **2.4.3 Sinteriranje**

Nakon postupaka oblikovanja kao što su lijevanje, plastično oblikovanje i prešanje proizvedeni sirovci (zeleni izratci), osim smjese keramičkog praha i aditiva, u pravilu sadrže i vlagu i, uglavnom, organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezanje, kao i druge pomoćne tvari. Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovaca prije sinteriranja. Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vlage sušenjem, čime se smanjuje volumen, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

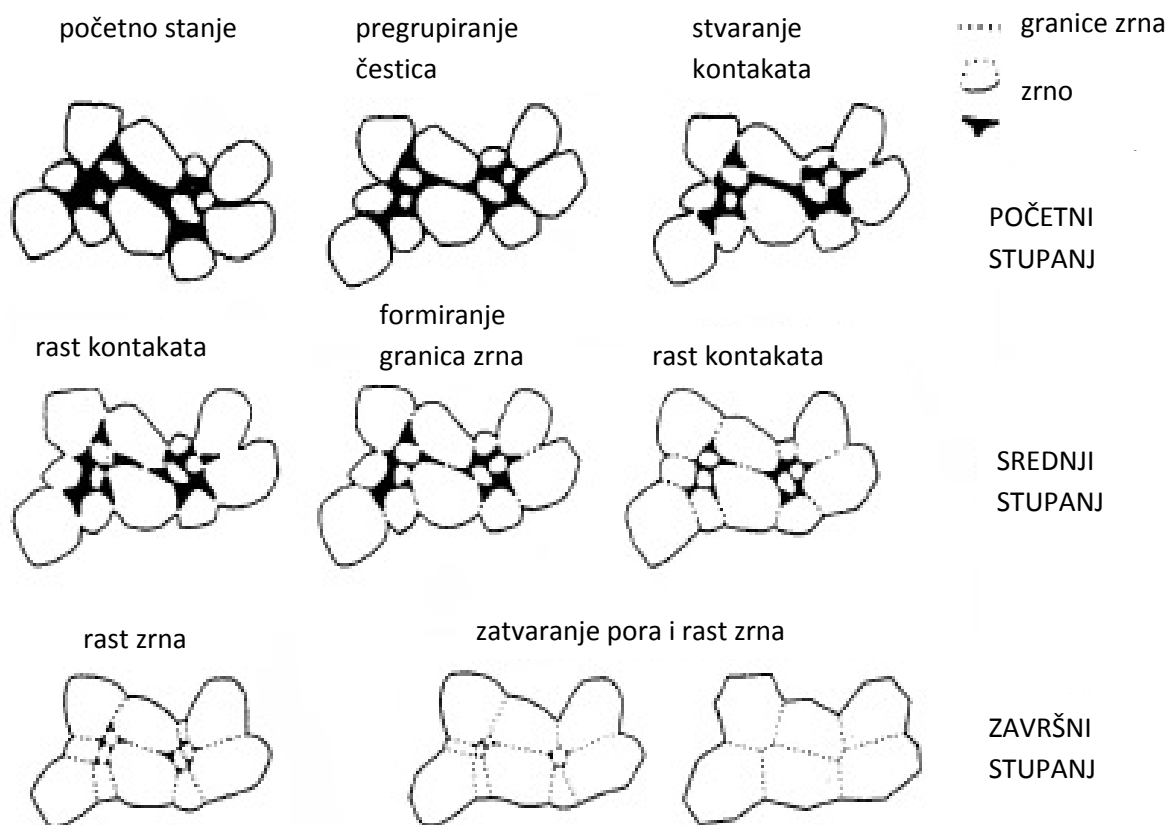
Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima, jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina. Nakon sušenja se uklanjaju preostala sredstva za plastificiranje, tečenje i očvršćivanje. To se obavlja uz određeno vrijeme, temperaturu, tlak i atmosferu.

Prije sinteriranja se provodi proces prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala što omogućuje lakšu strojnu obradu.

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem) budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.

Sinteriranje je postupak pečenja sirovca pri kojem nastaje pravi keramički materijal. Uz oblikovanje i prah, ovaj postupak ima treći glavni utjecaj na svojstva, odnosno, na mikrostrukturu keramike.

Polazna struktura kod sinteriranja je vrlo porozna. Slika 10 prikazuje proces srašćivanja zrna prilikom njihova rasta pod utjecajem visokih temperatura.



Slika 10. Rast zrna tijekom procesa sinteriranja [1].

Tokom tog spajanja čestica pri visokoj temperaturi smanjuje se poroznost i volumen keramičkih materijala, što se naziva skupljanje zbog pečenja. Skupljanje je vrlo različito za pojedine keramičke materijale. Procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala, a smanjuje volumen.

Dakle, definicija sinteriranja bila bi da je to proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja. Osnovna pokretačka sila, koja djeluje pri skupljanju, je razlika u kemijskom potencijalu između atoma, koja može biti potaknuta temperaturom, tlakom ili temperaturom i tlakom. Sinteriranje se provodi u visokotemperaturnim pećima s kontrolom temperature u odgovarajućoj atmosferi. Takve peći mogu biti električne ili plinske te mogu postepeno grijati ili hladiti što je kod sinteriranja vrlo važno da ne bi došlo do deformacija ili zaostalih naprezanja.

Temperature sinteriranja su ispod temperatura tališta (cca.  $2/3 T_t$ ), tako da je izradak još u krutom stanju, ali je olakšana difuzija atoma. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem „vrata“ na mjestu kontakta što je vidljivo na Slici 11.



*Slika 11. Stvaranje "vrata" na mjestu kontakta između čestica [4].*

Temperature sinteriranja variraju od materijala do materijala što je vidljivo iz Tablice 4.

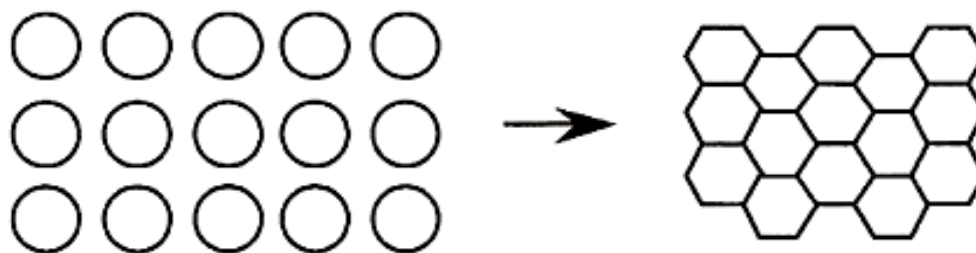
*Tablica 4: Tipične temperature sinteriranja keramičkih materijala [1].*

Keramički materijal	Temperatura sinteriranja, °C
Kvarcni porculan	oko 1300
Steatit	oko 1350
Kordijerit	1350 – 1400
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1600 – 1800</b>
RSIC	2300 – 2500
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	oko 1700

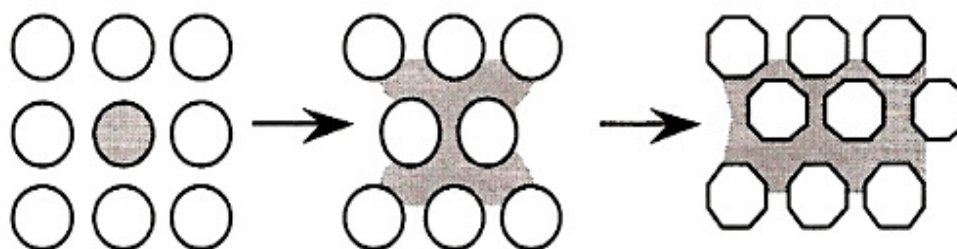
Općenito, procesi pri sinteriranju keramičkih izradaka su vrlo kompleksni i odvijaju se različito brzo, ovisno o čistoći sirovina, veličini zrna, gustoći i atmosferi.

Komponente od oksidne keramike s visokim stupnjem čistoće (poput aluminijeve oksidne keramike) sinteriraju se u čvrstoj fazi (suho sinteriranje) te su zato temperature sinteriranja vrlo visoke (oko 1600°C) u odnosu na keramike, koje se sinteriraju u prisustvu tekuće faze (mokro sinteriranje, Slika 13).

Suho sinteriranje je postupak sinteriranja, odnosno, pečenja sirovca, kod kojeg se reakcija odvija u čvrstoj fazi. Pokretačka sila tijekom suhog sinteriranja je redukcija površinske energije, Slika 12.



*Slika 12. Suho sinteriranje [4].*



*Slika 13. Mokro sinteriranje [4].*

## **2.5 KERAMOGRAFIJA**

Keramografija je područje znanosti o keramici unutar kojeg se proučava struktura keramike te razvoj i primjena tehnika i postupaka izrade uzoraka za analizu. Time se dobiva bolji uvid u strukturu i svojstva. Pojam keramografija obuhvaća analizu mikrostrukture keramike reda veličine približno od 0,1 do 100  $\mu\text{m}$ . Područje od približno 100  $\mu\text{m}$  je granica razlučivanja ljudskim okom bez pomagala. Područje struktura većih od 100  $\mu\text{m}$  zove se makrostruktura i neke keramike imaju zrna i pore koje su vidljive golim okom. Keramografija je dio šireg područja materijalografije koja uključuje sve mikroskopske tehnike analize materijala.

Mikrostruktura keramike obuhvaća:

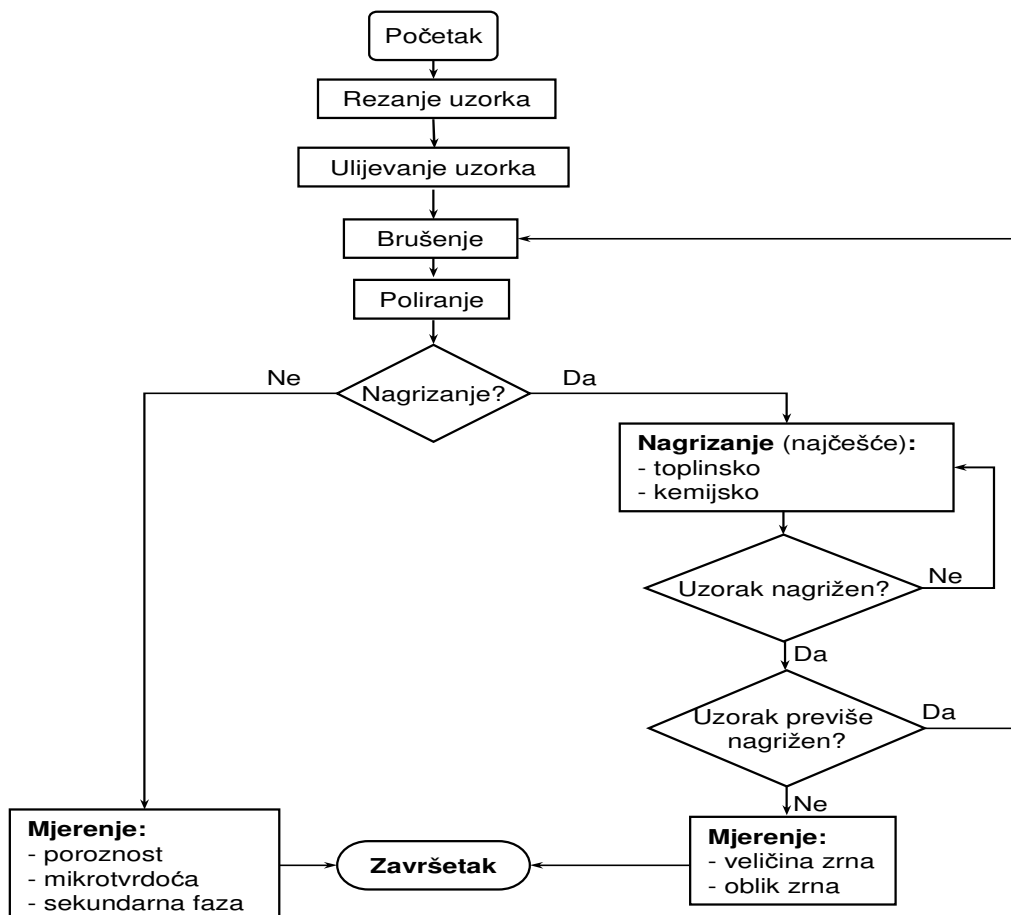
- kristalna zrna,
- granice zrna,
- sekundarne faze,
- pore,
- mikropukotine.

Mnoga mehanička, optička, toplinska, električna i druga svojstva keramike odraz su mikrostrukture. Znanstveni radovi često pokušavaju staviti u odnos svojstva i ponašanje materijala sa karakteristikama mikrostrukture. Metode i uvjeti proizvodnje općenito se odražavaju na mikrostrukturu. Korijen uzroka mnogih nedostataka je vidljiv u mikrostrukтури [5-9].

### **2.5.1 Priprema uzorka za keramografiju**

Kvalitetna priprema uzorka je osnovni uvjet da bi analiza strukture keramike bila uspješna. Ukoliko je uzorak loše pripremljen, odnosno pun pora i pukotina, vrlo je teško napraviti kvalitetna mjerenja. Priprema uzorka započinje utvrđivanjem mjesta na dijelu s kojeg se uzorak uzima. Pritom se osobito mora voditi računa o položaju i orijentaciji površine uzorka koja će se dalje pripremati za analizu.

Uzorak se nakon toga izrezuje, zalijeva, brusi i polira, po potrebi nagriza te analizira. Dijagram tijeka pripreme uzorka za keramografiju nalazi se na Slici 14.



Slika 14. Dijagram tijeka pripreve uzorka za keramografiju [6, 7, 9].

Postupci izrade uzorka mogu se svrstati u dvije osnovne grupe:

- uzimanje uzorka,
- priprava uzorka.

Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za keramografiju su sljedeće (slika 14):

- rezanje uzorka,
- ulijevanje uzorka u polimerni materijal,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrivanje [6, 7, 9].



### **2.5.1.1 Uzimanje uzoraka rezanjem**

Svrha rezanja uzorka je izdvajanje reprezentativnog uzorka iz keramičke komponente koji će biti prikladan za brušenje, poliranje i promatranje pod mikroskopom ili izdvajanje dijela uzorka koji je zanimljiv za istraživanje.

Rezanje uzorka se obavlja uređajem za rezanje sa metalnim diskom (na kojem su nanešene čestice dijamanta) koji rotira velikim brojem okretaja. Mogu se koristiti i drugi materijali za diskove. Rezanje se obavlja uz opterećenje od 4,9 N do 9,81 N (od 500g do 1000 g) i brzinu okretanja diska od 2000 do 5000 okretaja u minuti za čvrstu keramiku. Za većinu vatrootpornih materijala, cement i poluvodiče, koristi se opterećenje od 0,98 N i brzina okretanja diska od 500 okretaja u minuti. Ako se želi povećati brzina rezanja bolje je povećati brzinu okretanja diska nego opterećenje. Veća opterećenja uzrokuju veće oštećenje ispitnog uzorka nego veća brzina okretanja diska.

Površina koja se reže u promjeru mora biti 10% do 50% promjera kalupa koji se koristi. Pogodno je ako su promjer i visina ispitnog uzorka od 5 do 10 mm te kalup od polimernog materijala promjera od 25 do 30 mm.

Rezanje se provodi uz sredstvo za hlađenje. Keramika mora biti netopljiva u sredstvu za hlađenje. Neke keramike i minerali u svojoj strukturi sadrže faze koje su topljive u vodi, kao npr.  $\text{CrO}_3$  u nekim vatrootpornim materijalima. U ovim slučajevima kao sredstvo za hlađenje koristi se alkohol.

Ako se želi promatrati površina prijeloma uzorak se zareže dijamantnim diskom da se inicira lom. Pri tom se stegne u škripac i udari čekićem prema zasječenom dijelu. Nakon rezanja obavlja se čišćenje i sušenje uzorka [5-9].

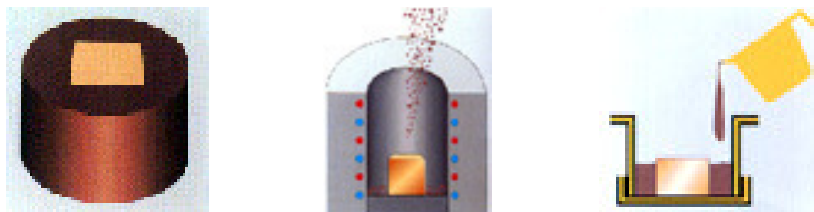
### **2.5.1.2 Zalijevanje uzoraka u polimerni materijal**

Sljedeća faza je ulijevanje uzorka u polimerni materijal. S obzirom da se radi o uzorcima malih dimenzija, nepravilnog oblika, potrebno ih je učvrstiti u nekakav materijal kako bi se omogućio lakši prihvrat i lakše rukovanje. Za ove prilike koriste se polimerni diskovi promjera 25, 30 ili 35 mm. Termoreaktivna smola, aktivirana visokom temperaturom i tlakom, npr. mineralno- punjena epoksidna smola najbolje odgovara za većinu primjena.

Tekuća smola, kao što su neispunjena epoksidna smola, akrilna smola ili poliester, mogu se koristiti kod poroznih vatrootpornih keramika ili mikroelektričnih uređaja.

Lijevane smole dostupne su i sa fluorescentnim bojama koje pomažu kod fluorescentne mikroskopije.

Zalijevanje može biti toplo, prešanjem s prahom na povišenim temperaturama do 180 °C i tlakom do 4 bara (Slika 15 b) ili hladno uz pomoć dvo ili trokomponentnih sredstava (Slika 15 c).



*Slika 15. Zalijevanje uzoraka: a) uzorak u masi, b) ulijevanje na toplo i c) ulijevanje na hladno [6].*

### **2.5.1.3 Mehanička priprema uzoraka: brušenje i poliranje**

Mehanička priprema uzorka obuhvaća:

- brušenje,
- poliranje uzorka.

Brušenjem se uklanjaju tragovi rezanja, uzorak se ravna i čisti površina uzorka. Za brušenje se koristi abraziv vezan na brusnu ploču.

Poliranjem se uklanjaju nepravilnosti nastale prethodnom obradom. Za poliranje se koriste slobodne čestice abraziva na tkanini koje su suspendirane u sredstvu za podmazivanje.

Keramografski uzorci mogu se brusiti i polirati ručno, ali sa automatskim uređajima dobiva se površina daleko bolje kvalitete. Ručno brušenje omogućava bolju kontrolu dubine brušenja u odnosu na automatsko brušenje, što može biti važno kada se određuje poprečni presjek pri specifičnoj dubini. Za brušenje većine keramike koriste se abrazivi od dijamanta, ali se može koristiti papir sa silicij karbidom (SiC) i ploče kubičnog bor nitrida (CBN) [5-9].

### **2.5.1.4 Analiza uzoraka nakon poliranja**

Na poliranom uzorku određuje se da li uzorak sadrži:

- pore,
- mikropukotine,
- sekundarne faze,
- određuje se mikrotvrdoća.

Ako se prilikom promatranja površine kroz mikroskop uoče nepoželjne ili neočekivane nepravilnosti poput velikog udjela poroziteta, njegov se udio može odrediti

pomoću nekoliko metoda. Iste se metode koriste i za određivanje udjela pojedinih faza ili jednostavno veličina zrna. Navedene metode mogu se provoditi računalno tj. računalni program sam računa željeni podatak ili se pak mogu provoditi ručno tj. nevezano za računalno. Neke od tih metoda su:

- metoda točke,
- metoda crte,
- metoda kruga.

**Metoda točke** se koristi za određivanje udjela faza u materijalu. Nakon promatranja površine materijala pod mikroskopom pod određenim povećanjem, pod istim se dio površine se i fotografira. Na takvom uvećanom prikazu površine ucrtavaju se točke međusobno jednako udaljene. Preko cijele fotografije površine radi se mreža takvih točaka koje su podijeljene u redove i stupce. Nakon toga, broje se točke koje leže na fazama čiji se udjeli traže.

Poslije prebrojavanja, poznat je ukupan broj točaka, broj točaka na određenim fazama te broj točaka koje se ne nalaze na određenoj fazi. Slijedi uvrštavanje u slijedeći izraz:

$$V_f = P_f / P_u$$

gdje su :  $V_f$  – udio određene faze,

$P_f$  – broj točaka koje leže na traženoj fazi,

$P_u$  – ukupni broj točaka.

**Metoda crte** je identična metodi točke samo što se umjesto točaka, po fotografiji površine ucrtavaju paralelne linije jednake duljine i međusobno jednako razmaknute. Tada se mjeri kolika duljina linije leži na određenoj fazi. Kada se dobije taj podatak uvrštava se u slijedeći izraz:

$$V_f = L_f / L_u$$

gdje su:  $V_f$  – udio određene faze,

$L_f$  – ukupna duljina linija koje leže na traženoj fazi,

$L_u$  – ukupna duljina linija povučenih preko fotografije.

pod uvjetom da vrijedi :  $L_u = n L_f$  gdje je  $n$  – broj povučenih linija,

$L_f$  - duljina jedne linije.

**Metoda kruga** je po principu dobivanja rezultata identična prethodnim dvjema, ali se ovdje preko fotografije crta krug promjera  $d = 79.8$  mm. Površina tog kruga je tada jednaka  $5000 \text{ mm}^2$ . Tada se broje zrna koje leže na kružnici i koja leže unutar kružnice. Kada su ta dva podataka poznata, uvrštavaju se u izraz:

$$N = M^2 (n_u + 0.5 n_k) / A \quad [\text{zrna/mm}^2]$$

$$G = 3.322 \log N - 2.954$$

gdje su:  $n_u$  – zrna unutar kruga,

$n_k$  – zrna na krugu,

$N$  – broj zrna po  $\text{mm}^2$ ,

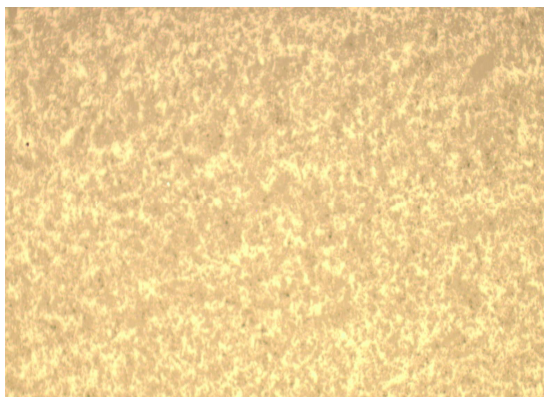
$G$  – veličina zrna,

$M$  – povećanje.

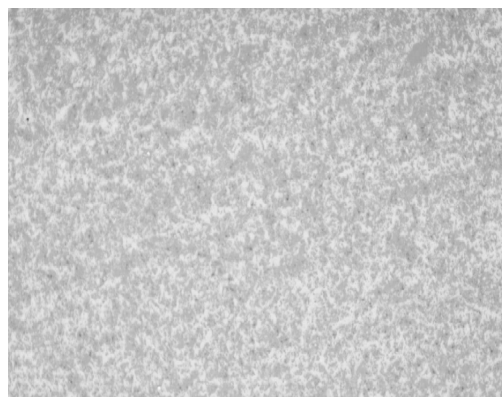
**Računalna metoda** provodi se pomoću predviđenih software- skih pomagala predviđenih za analizu slike. Najpoznatiji i najpristupačniji program je ImageJ programerske tvrtke Java. Ovim programom moguća je analiza slike koja se obrađuje kroz slijedeće korake:

- otvaranje slike programom ImageJ,
- prebacivanje slike u 8- bitnu crno- bijelu formu,
- podešavanje postavke threshold na željeni iznos,
- označavanje područja na slici koje će se analizirati.

Analiza započinje učitavanjem slike u program ImageJ. Slijedeći korak je pretvaranje slike u 8- bitnu crno- bijelu formaciju pomoću postavki određenih za to. Ova transformacija je prikazana na Slikama 16a i 16b.

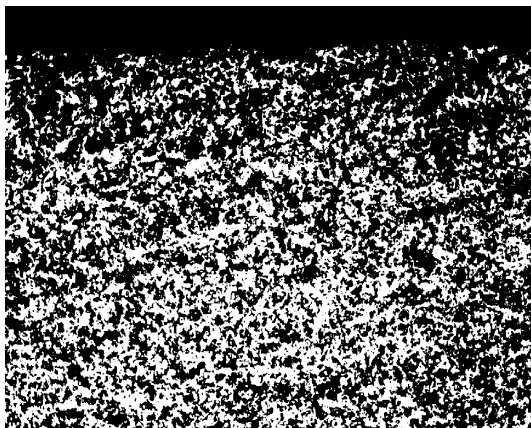


*Slika 16a. Stvarna slika površine.*

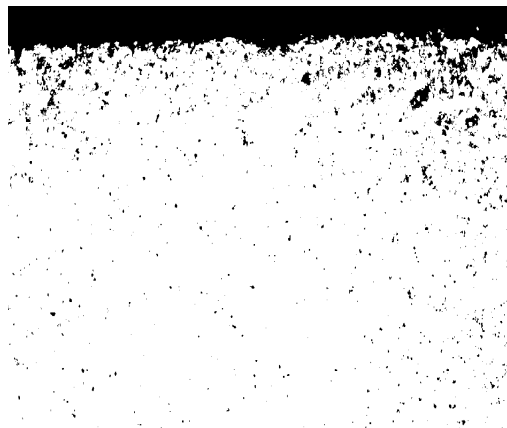


*Slika 16b. Površina u 8- bit formaciji.*

Nakon toga slijedi podešavanje postavke 'threshold' koja regulira kontrast između crnih i bijelih tonova. Svrha korištenja 'threshold- a' je korekcija kontrasta na slici koji može biti posljedica neravnomjernog osvjetljenja slike ili lošeg kuta snimanja. Program na osnovu zatamnjenih dijelova računa njihov površinski udio u odnosu na cjelokupnu površinu slike te daje rezultat izražen u postocima. Korigiranjem kontrasta eliminiraju se zatamnjenja koja bi mogla biti protumačena kao porozitet ili neželjene uključine u fotografiji mikrostrukture koja se nalazi na učitanoj slici. Na Slici 17a nalazi se površina sa podešenom opcijom 'threshold' na iznos 160 dok se na Slici 17b nalazi ista slika sa podešenom opcijom 'threshold' na iznos 200.



*Slika 17a. Površina na 'threshold' 160.*



*Slika 17b. Površina na 'threshold' 200.*

Površina se računa preko programiranog koda čija je funkcija prebrojavanje zatamnjenih pixela u odnosu na one svijetle.

Programski paket također sadrži mogućnost definiranja oblika te njihovo prebrojavanje ili davanje rezultata zastupljenosti određenog oblika na učitanoj slici koja se analizira.

Korištenje ovog programa naročito je zastupljeno u znanostima poput biologije ili kemije gdje se analizom slike određuje udio organizama ili tvari.

#### **2.5.1.5 Nagrizanje**

Nagrizanje, kao posljednja faza, koristi se za otkrivanje i ocrtavanje granice zrna i ostalih mikrostrukturnih svojstava koja se ne vide na poliranoj površini. Dva najčešća načina nagrizanja u keramografiji su:

- kemijsko i
- toplinsko.

Kao primjer, navodi se aluminij oksidna keramika koja se može nagrizati kemijski uranjanjem u kipuću koncentriranu fosfornu kiselinu tijekom 30- 60 s ili toplinski u peći na minimalno 1500°C u trajanju od 20- 40 min. Prije toplinskog nagrizanja potrebno je ukloniti polimerni materijal u kojem je uzorak zaliven.

Osim na ova dva najčešća načina, keramiku je moguće nagrizati i elektrolitički, u talinama soli, ionski, toplinskim bojanjem, plazma nagrizanjem, termokemijskim nagrizanjem i reljefnim poliranjem [5-9].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oblikovani su postupkom lijevanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzije u gipsani kalup. Za pripravu suspenzije korištena je deionizirana voda,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prah visoke čistoće (C90, Alcan Chemicals, Ohio) i aditivi.

Prema deklaraciji proizvođača prosječna vrijednost veličine čestica korištenog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praha je  $0,9 \mu\text{m}$ , a udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 99,8%.

Kao aditivi korišteni su:

- amonij polimetakrilat trgovačkog naziva Darvan® C-N kao disperzant,
- spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) kao pomoćno sredstvo za sinteriranje.

Priređene su dvije skupine 70%- tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija. Prva skupina 70%- tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija sadrži različite udjele Darvana (disperzanta): 0,2%, 0,3% i 0,4%. Ove tri suspenzije (iz prve skupine) označene su slovom R (R1, R2, i R3). Druga skupina 70%- tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija sadrži iste udjele Darvana (disperzanta) kao i prva skupina (0,2%, 0,3% i 0,4% Darvana) i još im je dodano po 0,08% spinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) koji sprječava abnormalan rast kristalnog zrna. Ove tri suspenzije (iz druge skupine) označene su slovom K (K1, K2 i K3). Sastav suspenzija prikazan je u tablici 5.

Tablica 5. Sastav priređenih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija.

Skupina uzoraka	Oznaka uzorka	w ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), %	w ( $\text{H}_2\text{O}$ ), %	w* (Darvan), %	w* (spinel), %
<b>R</b>	R1	70	30	0,2	0
	R2	70	30	0,3	0
	R3	70	30	0,4	0
<b>K</b>	K1	70	30	0,2	0,08
	K2	70	30	0,3	0,08
	K3	70	30	0,4	0,08

\*preračunato na masu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praha

Pripravljene suspenzije su homogenizirane u planetarnom mlinu sa keramičkim kuglicama, Pulverisette 6 proizvođača Fritsch iz Njemačke koji se nalazi na Slici 18.



*Slika 18. Uređaj za homogenizaciju praha Pulverisette 6, Frisch*

Nakon homogenizacije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija slijedi lijevanje u gipsani kalup. Za svaku suspenziju oblikovana su po dva uzorka u obliku krnjeg stožca i jedna pločica. Uzorci u obliku krnjeg stožca korišteni su za određivanje gustoće sirovca i sinteriranih materijala, a uzorci u obliku pločica korišteni su za analizu mikrostrukture.

Mikrostruktura je analizirana na poprečnom presjeku pločica. Nakon što je gips upio svu vodu, uzorci – sirovci se vade iz gipsanog kalupa i određuje se dimenzijska gustoća sirovaca.

Potom slijedi sinteriranje u električnoj peći. Sinteriranim uzorcima u obliku krnjeg stožca određena je dimenzijska gustoća.

### **3.1 ODREĐIVANJE GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANIH UZORAKA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Uzorci sirovaca u obliku krnjeg stošca koji su izvađeni iz gipsanog kalupa nakon sušenja prikazani su na slici 19.



*Slika 19. Uzorci u obliku krnjih stožaca.*



*Slika 20. Pomična mjerka korištena za određivanje dimenzija uzoraka.*



*Slika 21. Vaga Ohaus Analytical plus.*

Iz prikupljenih podataka izračunata je dimenzijska gustoća sirovaca ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>).

### **3.1.1 Sinteriranje uzoraka aluminij oksidne keramike**

Nakon određivanja gustoće sirovaca slijedi sinteriranje. Postupak sinteriranja proveden je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Zagreb.

Postupak sinteriranja proveden prema slijedećim parametrima:

- brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C / min,
- izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 2h,
- brzina zagrijavanja od 700 °C do 1650 °C: 5 °C / min,
- izotermno držanje na temperaturi od 1650 °C u trajanju od 3h.

Brzina hlađenja uzoraka određena je brzinom hlađenja peći u kojoj su isti sinterirani.

Nakon što su uzorci sinterirani, izmjerene su im dimenzije (visina i promjeri baza) i mase u svrhu izračunavanja njihove dimenzijske gustoće.

Podaci izmjerenih dimenzija uzoraka sirovaca i sinteriranih uzoraka su korišteni za određivanje skupljanja uzoraka po promjeru donje i gornje baze te visini.

Iz razlike mase uzoraka prije i poslije sinteriranja određen je gubitak mase ( $\Delta m, g$ ) tijekom sinteriranja.

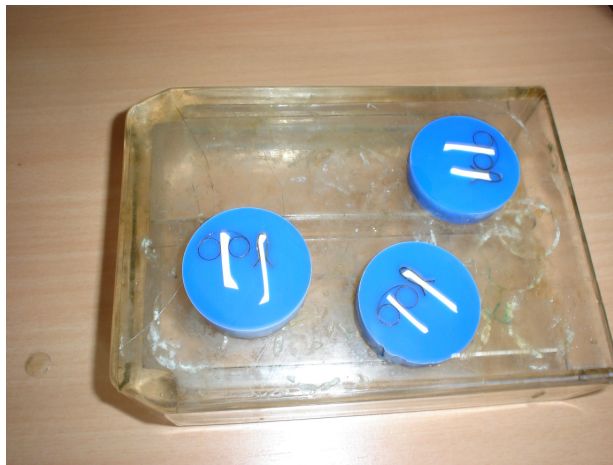
## **3.2 PRIPREMA SINTERIRANOG UZORKA ZA KERAMOGRAFIJU**

Sinterirani uzorci u obliku pločica pripremljeni su za analizu mikrostrukture njihovog poprečnog presjeka. Tehnike koje su uključene u pripravu uzorka za analizu mikrostrukture su sljedeće:

- zalijevanje uzorka u polimerni materijal,
- brušenje,
- poliranje,
- nagrizanje.

### **3.2.1 Zalijevanje uzorka**

Masa za zalijevanje uzoraka je „Varidur 200“. To je dvokomponentna akrilna masa pomoću koje se vrši hladno zalijevanje. Tekućina i prašak miješaju se u omjeru 2:1 dok samo skrućivanje traje 20 minuta. Nakon skrućivanja mase uzorak je spreman za keramografska ispitivanja. Zaliveni uzorci sinterirane  $Al_2O_3$  keramike (R1, R2, R3, K1, K2, K3) prikazani su na Slici 22.



*Slika 22. Zaliveni uzorci.*

### **3.2.2 Brušenje**

Nakon zalijevanja slijedi brušenje u nekoliko faza. Parametri brušenja prikazani su u Tablici 6.

*Tablica 6. Parametri brušenja.*

Faza brušenja	Faza 1	Faza 2	Faza 3	Faza 4	Faza 5
<b>Abraziv</b>	Dijamantna ploča 220	Dijamantna ploča 600	Brusni papir 1200	Brusni papir 2400	Brusni papir 4000
<b>Vrijeme trajanja, min</b>	7	7	7	7	7
<b>Broj okretaja / min</b>	300	300	300	300	300

Brušenje je izvedeno na aparatu proizvođača Struers DAP – V (Slika23). Protokol brušenja bio je također definiran od strane Struers-a. Nakon svake faze brušenja, uzorak je ispran u vodi i deterdžentu.



*Slika 23. Struers DAP – V.*

### **3.2.3 Poliranje**

Poliranje se sastojalo od četiri faze koje se nalaze u Tablici 7. Korištena je podloga DP-Mol, a sredstvo za hlađenje je lubrikant BLUE.

*Tablica 7. Parametri poliranja.*

Faza poliranja	Faza 1	Faza 2	Faza 3	Faza 4
<b>Abraziv</b>	Dijamantna pasta 6 $\mu\text{m}$	Dijamantna pasta 3 $\mu\text{m}$	Dijamantna pasta 2 $\mu\text{m}$	Dijamantna pasta 0,25 $\mu\text{m}$
<b>Vrijeme trajanja, min</b>	10	10	10	10
<b>Broj okretaja / min</b>	300	300	300	300

Kao i kod brušenja, nakon svakog koraka bilo je potrebno uzorak dobro isprati u vodi. Uzorci su polirani na uređaju Buehler prikazanom na Slici 24.





*Slika 24. Uređaj za poliranje Buehler.*

### **3.3 ODREĐIVANJE UDJELA POROZNOSTI**

Na sinteriranim poliranim uzorcima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike određen je udio pora metodom točke i računalnom metodom. Za svaki uzorak snimljena je fotografija ispolirane površine mikroskopom Olympus GX 51 koji se nalazi na Slici 25.



*Slika 25. Mikroskop Olympus GX 51.*



Na fotografijama koje su ispisane na papir provedena je analiza mikrostrukture metodom točke.

Na istim fotografijama u digitalnom obliku provedena je analiza pomoću programskog paketa ImageJ.

### **3.4 MIKROSTRUKTURA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

U svrhu određivanja veličine kristalnog zrna aluminij oksidne keramike polirani uzorci su toplinski nagrizeni na temperaturi od 1600 °C, u trajanju od 40 min, uz postepeno grijanje od 40 °C/min do temperature nagrivanja.

Veličina kristalnog zrna određena je analizom pretražnom elektronskom mikroskopijom (Scanning Electron Microscope, SEM) Tescan Vega TS5136LS (slika 26).



*Slika 26. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega TS5136LS.*

Prije analize mikrostrukture poprečni presjek ispitnih uzoraka je naparen tankim slojem legure zlata i paladija pomoću naparivača uzorka (SC7620 Sputter Coater Quorum, Slika 27).



*Slika 27. Naparivač SC7620 Sputter Coater Quorum.*

Na Slici 28 prikazani su uzorci napareni slojem legure paladija i zlata debelog nekoliko nm. Također je vidljiva i grafitna traka koja prolazi sredinom uzorka, a poslužila je kao fiksator istog za nosače uzoraka unutar uređaja za napanje.



*Slika 28. Napareni uzorci.*

Radni uvjeti analize mikrostrukture pomoću SEM-a i neparivanja pomoću SC7620 Sputter Coater Quorum uređaja navedeni su u Tablici 8.

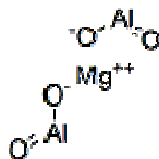
*Tablica 8. Parametri pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-a) i neparivanja uzoraka prije analize mikrostrukture.*

<b>Pretražni elektronski mikroskop</b>	<b>"TESCAN VEGA TS5136LS"</b>
Radna udaljenost	25 mm
Energija	20 eV
Povećanje	1000 – 10 000 puta
<b>Naparivač</b>	<b>SC7620 Sputter Coater Quorum technologies</b>
Snaga, W	230 W
Meta	Zlato - paladij
Udaljenost mete	45 mm
Izlazna snaga	800 W
Kontrola sustava	Ručno, 180 s
Rezolucija	15 s
Pumpa	25 Lmin <sup>-1</sup>
Naparivanje	6 nm min <sup>-1</sup>
Debljina sloja	1-20 nm
Jednolikost sloja	>10%
Plin	Argon

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Prema deklaraciji proizvođača, Darvan® C-N je prema kemijskom sastavu amonijev polimetakrilat. Ovaj aditiv ima ulogu disperzanta koji stabilizira suspenziju i smanjuje viskoznost suspenzije. Darvan je dodan u svim uzorcima oznake R i K. Sastav suspenzija prikazan je u tablici 5.

Slijedeći dodani aditiv u seriji uzoraka sa oznakom K u količini od 0,08 % je spinel. Kemijska formula spinela je  $MgAl_2O_4$ , a njegova je strukturna formula prikazana na Slici 29.



Slika 29. Strukturna formula aluminijeva spinela

Aluminijev spinel je aluminijsko – magnezijски član velike skupine minerala koje nazivamo spinelima, a dodaje se kako se bi spriječio abnormalni rast kristalnog zrna. Grupa spinela dijeli se na aluminijeve, željezove, kromove spinele i ostale spinele koji su najčešće spojevi više različitih elemenata sa strukturom spinela [13].

#### **4.1 REZULTATI ODREĐIVANJA GUSTOĆE SIROVACA I SINTERIRANE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE**

Za svaki od uzoraka izmjerena su po tri promjera gornje i donje baze te po tri visine nakon čega su izračunate vrijednosti  $\bar{R}$ ,  $\bar{r}$  i  $\bar{v}$  koje se nalaze u Tablici 9. Iz dobivenih podataka izračunat je volumen prema formuli:

$$V = \frac{1}{3} \pi \cdot v \cdot (R^2 + r^2 + R \cdot r) \quad [mm^3]$$

gdje su:

$V$  – volumen krnjeg stošca,

$\pi$  - Ludolfov broj,

$v$  – visina stošca,

$R$  – promjer donje baze stošca,

$r$  – promjer gornje baze stošca.

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti dimenzija  $Al_2O_3$  sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	R/[mm]	r/[mm]	v/[mm]	$\bar{R}$ /[mm]	$\bar{r}$ /[mm]	$\bar{v}$ /[mm]	V / [mm <sup>3</sup> ]
R 1	18,86	18,25	3,9	9,473	9,106	3,9	1057,017
	19,04	18,09	3,9				
	18,94	18,03	3,9				
	18,53	17,73	4,85	9,268	8,793	4,85	1242,302
	18,48	17,42	4,85				
	18,6	17,61	4,85				
R 2	19,57	18,80	6,71	9,858	9,396	6,636	1931,923
	20,01	18,79	6,5				
	19,57	18,79	6,7				
	19,5	18,5	7,2	9,75	9,225	7,015	1989,442
	19,5	18,44	6,83				
	19,5	18,59	7,015				
R 3	19,71	18,62	7,93	9,881	9,34	7,815	2267,23
	19,8	18,69	7,7				
	19,78	18,73	7,815				
	19,81	18,65	8,46	9,951	9,321	8,535	2489,668
	20,05	18,63	8,61				
	19,85	18,65	8,535				
K 1	20,74	18,74	14,1	10,363	9,331	14,215	4332,37
	20,7	18,62	14,33				
	20,74	18,63	14,21				
	20,27	18,41	12,98	10,128	9,205	13,07	3837,857
	20,3	18,51	13,16				
	20,2	18,31	13,07				
K 2	20,8	18,58	9,45	10,026	9,396	9,48	2808,522
	20,7	18,81	9,44				
	20,1	18,99	9,55				
	19,92	18,84	7,25	9,993	9,44	7,165	2124,701
	19,98	18,82	7,08				
	20,6	18,98	7,17				
K 3	19,68	18,72	6,81	9,835	9,351	6,893	1922,461
	19,75	18,68	6,93				
	19,58	18,71	6,94				
	19,91	18,8	8,64	9,976	9,398	8,723	2571,37
	20,01	18,79	8,72				
	19,94	18,8	8,81				

Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena, izračunata je dimenzijska gustoća sirovca (Tablica 10) prema izrazu:  $\rho = m/V$   $[g/cm^3]$

gdje su:  $\rho$  – gustoća u  $[g/cm^3]$ ,

$m$  – masa u  $[g]$ ,

$V$  – volumen u  $[cm^3]$ .

Tablica 10. Vrijednosti volumena, mase i gustoće  $Al_2O_3$  sirovaca oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa, $m_1$ [g]	Volumen uzorka, $V_1$ [mm <sup>3</sup> ]	Gustoća sirovca, $\rho_1$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Prosječna gustoća sirovaca, $\bar{\rho}_1$ [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>R 1</b>	2,42353	1057,017	2,2928	2,34
	2,97702	1242,302	2,3964	
<b>R 2</b>	4,90558	1931,923	2,5392	2,58
	5,21288	1989,442	2,6202	
<b>R 3</b>	6,03144	2267,23	2,6602	2,66
	6,61525	2489,668	2,6571	
<b>K 1</b>	9,76451	4332,37	2,2538	2,27
	8,77242	3837,857	2,2858	
<b>K 2</b>	7,29775	2808,522	2,5984	2,60
	5,53218	2124,701	2,6037	
<b>K 3</b>	5,26974	1922,461	2,7411	2,64
	6,76968	2571,37	2,6327	

Iz navedenih podataka vidljivo je da je dimenzijska gustoća sirovaca od 2,27 do 2,66 g/cm<sup>3</sup>.

Nakon što su uzorci sinterirani, izmjerene su im dimenzije i mase u svrhu izračunavanja njihove dimenzijske gustoće. Izmjerene vrijednosti dimenzija sinteriranih uzoraka prikazane su u Tablici 11.

Tablica 11. Izmjerene dimenzije uzoraka  $Al_2O_3$  keramike oblikovane postupkom lijevanja nakon sinteriranja.

Uzorak	R/[mm]	r/[mm]	v/[mm]	$\bar{R}$ /[mm]	$\bar{r}$ /[mm]	$\bar{v}$ /[mm]	V / [mm <sup>3</sup> ]
R 1	15,88	15,58	3,27	7,945	7,773	3,32	643,929
	15,92	15,49	3,3				
	15,87	15,57	3,39				
	16,02	15,69	4,16	8,041	7,776	4,146	814,575
	15,92	15,74	4,06				
	16,31	15,23	4,22				
R 2	17,13	16,62	5,7	8,583	8,293	5,846	1307,357
	17,2	16,58	5,92				
	17,17	16,56	5,92				
	17,04	16,46	6,02	8,518	8,248	6,276	1385,255
	17,07	16,54	6,29				
	17,00	16,49	6,52				
R 3	17,41	16,68	6,88	8,698	8,328	6,913	1573,565
	17,37	16,59	7,05				
	17,41	16,07	6,81				
	17,43	16,62	7,65	8,708	8,300	7,556	1716,354
	17,39	16,6	7,46				
	17,43	16,58	7,56				
K 1	17,36	15,56	11,66	8,621	7,775	11,97	2528,487
	17,16	15,65	12,18				
	17,21	15,44	12,07				
	17,02	15,56	10,91	8,458	7,77	11,046	2285,121
	16,79	15,58	11,04				
	16,94	15,48	11,19				
K 2	17,45	16,54	8,19	8,721	8,29	8,28	1881,425
	17,45	16,58	8,25				
	17,43	16,62	8,40				
	17,25	16,62	6,23	8,621	8,333	6,293	1420,325
	17,23	16,68	6,17				
	17,25	16,70	6,48				
K 3	17,25	16,66	5,98	8,626	8,034	6,056	1368,793
	17,27	16,67	6,13				
	17,24	16,71	6,06				
	17,5	16,63	7,64	8,721	8,353	7,666	1754,951
	17,43	16,7	7,77				
	17,4	16,79	7,59				



Nakon mjerenja mase i izračunavanja volumena, izračunata je dimenzijaska gustoća sinteriranih uzoraka prema već poznatom izrazu, a dobivena rješenja nalaze se u Tablici 12.

Točnije vrijednosti gustoće dobile bi se mjerenjem gustoće Arhimedovom metodom.

Tablica 12. Vrijednosti volumena, mase i gustoće sinteriranih uzoraka  $Al_2O_3$  keramike oblikovane postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa, $m_2$ [g]	Volumen uzorka, $V_2$ [mm <sup>3</sup> ]	Gustoća sirovca, $\rho_2$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Prosječna gustoća sinteriranih uzoraka, $\bar{\rho}_2$ [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>R 1</b>	2,40626	643,929	3,7368	3,68
	2,95817	814,575	3,6315	
<b>R 2</b>	4,87724	1307,357	3,7306	3,74
	5,18647	1385,255	3,7441	
<b>R 3</b>	6,00402	1573,565	3,8155	3,82
	6,57904	1716,354	3,8331	
<b>K 1</b>	9,71159	2528,487	3,8408	3,83
	8,71947	2285,121	3,8157	
<b>K 2</b>	7,26091	1881,425	3,8692	3,87
	5,49868	1420,325	3,8714	
<b>K 3</b>	5,23608	1368,793	3,8253	3,83
	6,73271	1754,951	3,8364	

Usporedbom izmjerenih vrijednosti promjera baza i visina sirovaca (Tablica 9) i sinteriranih uzoraka aluminij oksidne keramike (Tablica 11) može se uočiti da su se vrijednosti promjera i visine uzoraka aluminij oksidne keramike nakon sinteriranja smanjile, tj. uzorci su se skupili. Tijekom procesa sinteriranja porozno tijelo (sirovac) se spontano zgušnjava, smanjuje se poroznost praha uz istovremeno skupljanje i povećanje gustoće, čvrstoće i tvrdoće keramičkog materijala.

Teorijska gustoća aluminij oksidne keramike ( $\rho_t$ ) iznosi 3,986 g/cm<sup>3</sup>. Iz podataka je vidljivo da je najmanja postignuta gustoća 92,3% teorijske gustoće keramike za

uzorak oznake R1 koji je dobiven lijevanjem 70 %-tne suspenzije koja sadrži 0,2 % Darvana. Najveća vrijednost izmjerene gustoće je 97,1% teorijske gustoće keramike za uzorak oznake K2 koji je dobiven lijevanjem 70 %-tne suspenzije koja sadrži 0,3 % Darvana i 0,08 % spinela.

Podaci izmjerenih dimenzija uzoraka sirovaca i sinteriranih uzoraka su korišteni za određivanje:

- skupljanja uzoraka po promjeru donje baze,  $S(R)$ , %:

$$S(R) = \left( \frac{R(\text{sirovca})}{R(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

- skupljanje uzorka po promjeru gornje baze,  $S(r)$ , %:

$$S(r) = \left( \frac{r(\text{sirovca})}{r(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

- skupljanje uzorka po visini,  $S(v)$ , %:

$$S(v) = \left( \frac{v(\text{sirovca})}{v(\text{sinterirani})} - 1 \right) \cdot 100$$

Iz razlike mase uzoraka prije i poslije sinteriranja određen je gubitak mase ( $\Delta m$ , %) tijekom sinteriranja:

$$\Delta m = \left( 1 - \frac{m(\text{sinterirani})}{m(\text{sirovca})} \right) \cdot 100$$

U Tablici 13 nalaze se vrijednosti srednjih volumena sirovaca i sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike te postotak skupljanja kao posljedica sinteriranja.

*Tablica 13. Skupljanje ispitivanih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike oblikovane postupkom lijevanja.*

Uzorak	Volumen sirovca $V_1$ /[mm <sup>3</sup> ]	Volumen sinteriranih uzoraka $V_2$ /[mm <sup>3</sup> ]	Promjena volumena $\Delta V$ /mm <sup>3</sup>	Promjena volumena $\Delta V$ /%
<b>R 1</b>	1057,017	643,929	413,088	39,1
	1242,302	814,575	427,727	34,4
<b>R 2</b>	1931,923	1307,357	624,566	32,3
	1989,442	1385,255	604,187	30,4
<b>R 3</b>	2267,23	1573,565	693,665	30,1
	2489,668	1716,354	773,314	31,1
<b>K 1</b>	4332,37	2528,487	1803,883	41,6
	3837,857	2285,121	1552,736	40,1
<b>K 2</b>	2808,522	1881,425	927,097	33,0
	2124,701	1420,325	704,376	33,1
<b>K 3</b>	1922,461	1368,793	553,668	28,8
	2571,37	1754,951	816,419	31,7

Iz priloženih podataka očito je da je najmanje sakupljanje prisutno kod uzorka R3 (oko 30%), a najveće kod uzorka K1 (oko 41%).

Razlike u sakupljanju po promjerima baza nalaze se u tablicama 14 i 15.

Tablica 14. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru gornje baze.

Uzorak	Promjer gornje baze $\bar{R}_1$ prije sinteriranja	Promjer gornje baze $\bar{R}_2$ nakon sinteriranja	Promjena promjera gornje baze, %
R1	9,473	7,945	16,1
	9,268	8,041	13,2
R2	9,858	8,583	12,9
	9,75	8,518	12,6
R3	9,881	8,698	11,9
	9,951	8,708	12,9
K1	10,363	8,621	16,8
	10,128	8,458	16,5
K2	10,026	8,721	13,0
	9,993	8,621	13,7
K3	9,835	8,626	12,3
	9,976	8,721	12,6

Najveće skupljanje uzoraka po promjeru gornje baze krnjeg stošca pojavilo se kod uzorka K1 (oko 16%), a najmanje kod uzorka R3 (oko 12%).

Skupljanje uzorka po visini krnjeg stošca prikazano je u Tablici 15.

Tablica 15. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po promjeru donje baze.

Uzorak	Promjer donje baze $\bar{r}_1$ prije sinteriranja	Promjer donje baze $\bar{r}_2$ nakon sinteriranja	Promjena promjera donje baze, %
R1	9,106	7,773	14,6
	8,793	7,776	11,6
R2	9,396	8,293	11,7
	9,225	8,248	10,6
R3	9,34	8,328	10,8
	9,321	8,300	10,9
K1	9,331	7,775	16,7
	9,205	7,77	15,6
K2	9,396	8,29	11,8
	9,44	8,333	11,7
K3	9,351	8,034	14,1
	9,398	8,353	11,1

Najveće skupljanje uzoraka po promjeru donje baze krnjeg stošca pojavilo se kod uzorka K1 (oko 16%), a najmanje kod uzorka R3 (oko 10%).

U Tablici 16 nalaze se rezultati skupljanja uzoraka uslijed sinteriranja po visini.

Tablica 16. Skupljanje uzoraka uslijed sinteriranja po visini krnjeg stošca.

Uzorak	Promjer visine $\bar{v}_1$ prije sinteriranja	Promjer visine $\bar{v}_2$ nakon sinteriranja	Promjena visine, %
R1	3,9	3,32	14,9
	4,85	4,146	14,5
R2	6,636	5,846	11,9
	7,015	6,276	10,5
R3	7,815	6,913	11,5
	8,535	7,556	11,5
K1	14,215	11,97	15,8
	13,07	11,046	15,5
K2	9,48	8,28	12,7
	7,165	6,293	12,2
K3	6,893	6,056	12,1
	8,723	7,666	12,1

Najveće vrijednosti skupljanja po visini zapažene su kod uzorka K1 (oko 15%), a najmanje kod uzorka R2 (oko 11%).

Tijekom procesa sinteriranja razgrađuju se organski aditivi, u ovom slučaju to je disperzant Darvan. Razgradnja organskih dodataka kao i uklanjanje vlage iz sirovaca tijekom sinteriranja očituje se u gubitku mase uzoraka. Gubici mase uzoraka tijekom procesa sinteriranja prikazani su u tablici 17.

Tablica 17. Gubitak mase uzoraka  $Al_2O_3$  keramike oblikovanih postupkom lijevanja.

Uzorak	Masa sirovca, $m_1$ / g	Masa sinteriranog dijela, $m_2$ / g	$\Delta m/g$	$\Delta m / \%$
R1	2,42353	2,40626	0,01727	0,71
	2,97702	2,95817	0,01885	0,63
R2	4,90558	4,87724	0,02834	0,58
	5,21288	5,18647	0,02641	0,51
R3	6,03144	6,00402	0,02742	0,45
	6,61525	6,57904	0,03621	0,55
K1	9,76451	9,71159	0,05292	0,54
	8,77242	8,71947	0,05295	0,60
K2	7,29775	7,26091	0,03684	0,54
	5,53218	5,49868	0,0335	0,60
K3	5,26974	5,23608	0,03366	0,64
	6,76968	6,73271	0,03697	0,55

Izrazi korišteni u računu:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \text{ [g]}$$

gdje su :  $m_1$  – masa sirovca,

$$\Delta m = (m_1 - m_2) / m_1 \text{ [%]}$$

$m_2$  – masa sinteriranog uzorka.

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 14 može se uočiti da je gubitak masa sirovaca tijekom procesa sinteriranja od 0,45% - 0,71%.

## 4.2. REZULTATI ODREĐIVANJA UDJELA POROZNOSTI

Udio pora određen je na pripremljenim uzorcima metodom točke, programom ImageJ te metodom određivanja poroznosti pomoću živinog porozimetra.

Za metodu točke snimljena je fotografija površine za svaki uzorak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike u svrhu određivanja poroznosti sinteriranih uzoraka. Na istim se slikama, ali u digitalnom obliku odredio se udjel poroznosti pomoću programa ImageJ. Poroznosti sinteriranih uzorak pomoću živinog porozimetra određena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Rezultati poroznosti metode točkom i programom ImageJ prikazani su u tablici 18.

Tablica 18. Udjeli poroznosti određeni različitim metodama.

Uzorak	Metoda točke	ImageJ
R1	2,5	2,2
	2,7	2,4
R2	1,9	1,6
	2,1	1,8
R3	2,8	2,5
	2,4	2,1
K1	5,5	5,2
	4,7	4,2
K2	3,9	3,6
	4,0	4,1
K3	3,6	3,4
	3,5	3,2



Za određivanje poroznosti metodom točke korišten je slijedeći izraz:

$$V_f = P_f / P_u$$

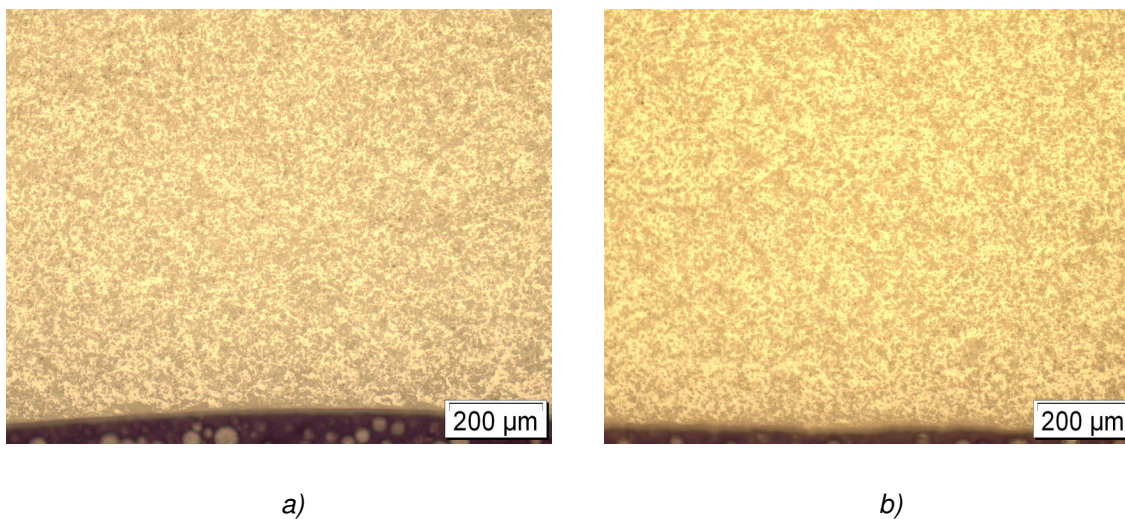
gdje su :  $V_f$  – udio određene faze,

$P_f$  – broj točaka koje leže na traženoj fazi,

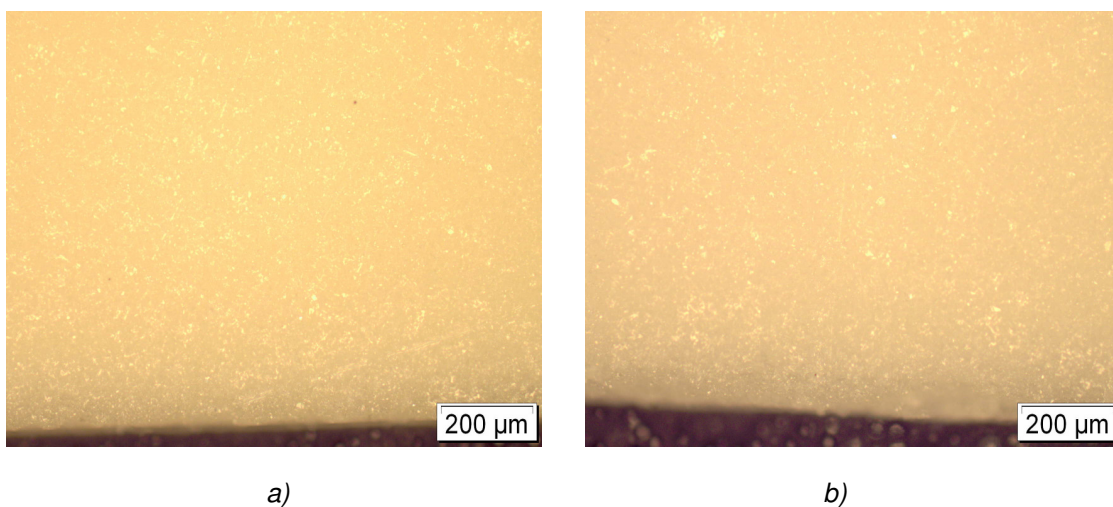
$P_u$  – ukupni broj točaka.

Za određivanje poroznosti sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike metoda točke korištene su fotografije mikrostrukture pri povećanju od 100x i 200x. Na istim je slikama provedena i analiza programom. Mjerenja su provedena nekoliko puta po svakom uzorku. Dobivene vrijednosti poroznosti koje su prikazane u tablici 14 su srednje vrijednosti podataka za određeni uzorak. Prva vrijednost označava poroznost uzorka pri vrhu kalupa dok druga vrijednost označava poroznost pri dnu kalupa.

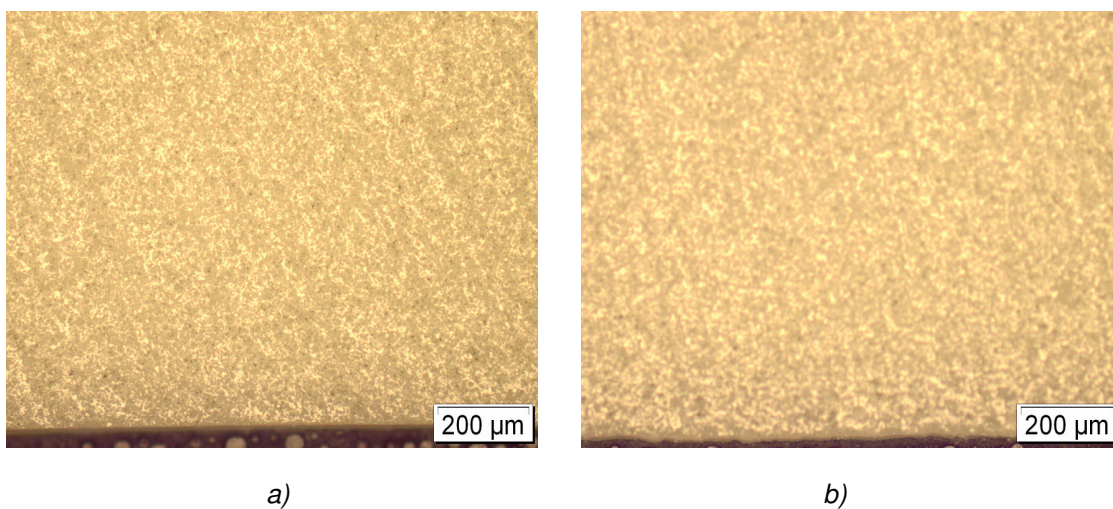
Na slikama 31, 32 i 33 su prikazane polirane površine uzoraka promatrane i snimljene optičkim mikroskopom pod povećanjem od 100x.



*Slika 30. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K1 i b) R1*



*Slika 31. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K2 i b) R2*



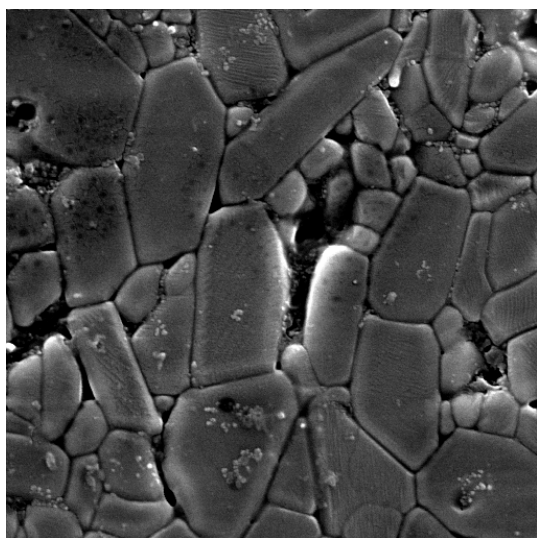
*Slika 32. Mikrostruktura poliranog uzorka a) K3 i b) R3*

Prema praktičnom iskustvu, poroznost ispod 8% ukazuje da su pore izolirane (međusobno nepovezane), a poroznost veća od 8% na međusobnu povezanost pora [5].

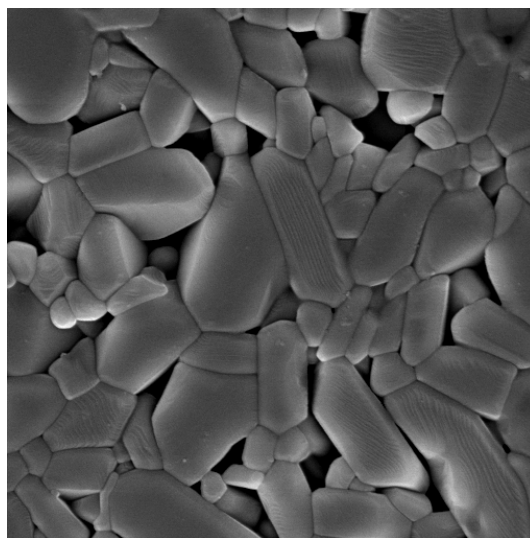
### **4.3 REZULTATI ODREĐIVANJA VELIČINE KRISTALNOG ZRNA**

Veličina kristalnog zrna aluminij oksidne keramike određena je analizom pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Pretražnom elektronskom mikroskopijom je promatrana i snimljena mikrostruktura toplinski nagriženih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike pri povećanjima od 1000x, 3000x, 5000x i 10000x.

Mikrostrukture toplinski nagriženih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike oblikovane postupkom lijevanja pri istom povećanju prikazane su na slikama 33, 34 i 35.

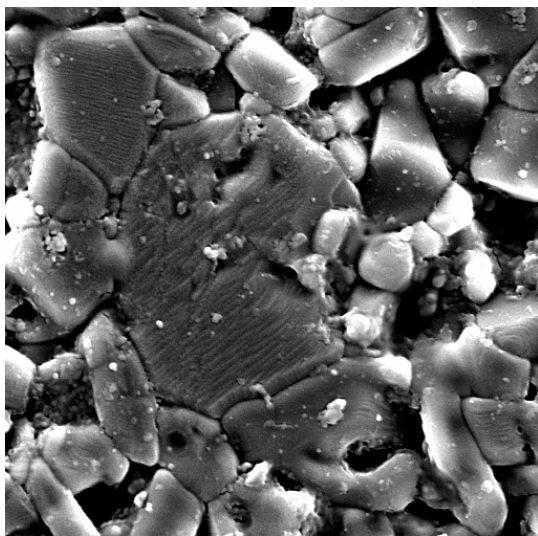


*a)*

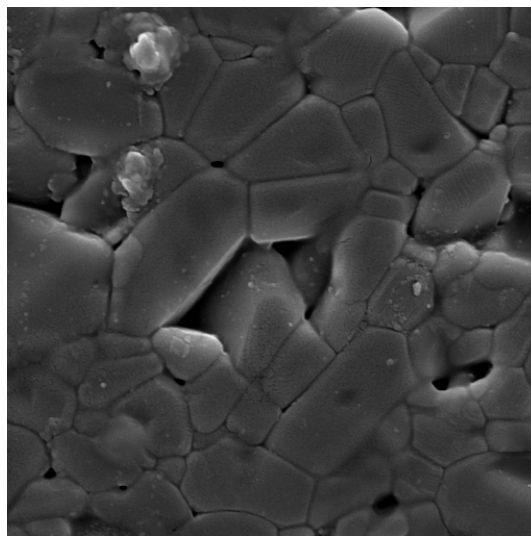


*b)*

*Slika 33. Mikrostruktura toplinski nagriženog R1 (a) i K1 (b) uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike pri povećanju 5000 x.*

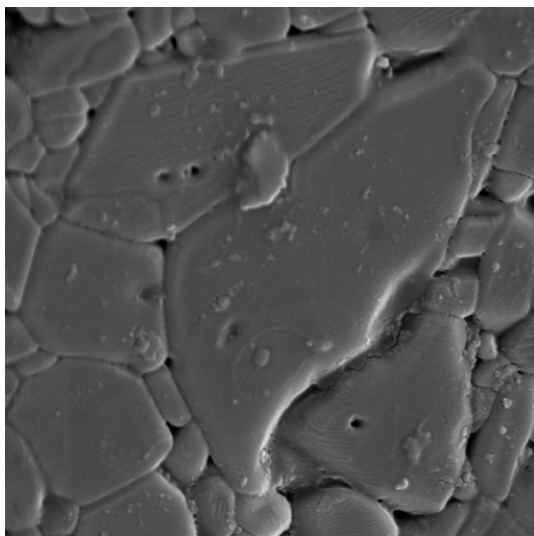


*a)*

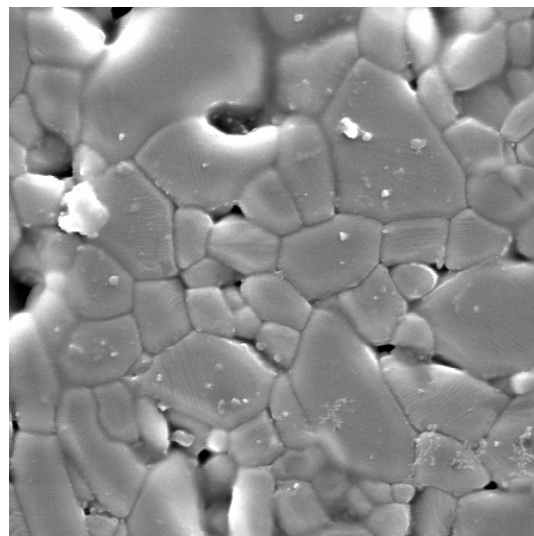


*b)*

*Slika 34. Mikrostruktura toplinski nagriženog R2 (a) i K2 (b) uzoraka  $Al_2O_3$  keramike pri povećanju 5000 x.*



*a)*



*b)*

*Slika 35. Mikrostruktura toplinski nagriženog R3 (a) i K3 (b) uzoraka  $Al_2O_3$  keramike pri povećanju 5000 x.*

Iz prikazanih mikrostruktura  $Al_2O_3$  keramike dobivenih postupkom lijevanja može se uočiti da kod uzoraka (R1, R2 i R3) koji su dobiveni iz suspenzija koje su sadržavale samo disperzant, a ne spinel (slika 33a, 34a i 35a), postoje velika kristalna zrna (abnormalan rast kristalnog zrna) te nije jednolična raspodjela veličine kristalnog zrna.

Na uzorcima (K1, K2 i K3) koji su priređeni iz suspenzija koje su sadržavale i spinel uz disperzant nije uočena pojava abnormalnog rasta zrna (slika 33b, 34b i 35b). od kojeg su kristalna zrna najjednoličnija mikrostrukture jednolike i međusobno slične. Ipak, najzanimljiviji je uzorak K1 (0,2

Pri povećanju od 5000x, pretražnom elektronskom mikroskopijom, su izmjerene duljine i širine na minimalno tri kristalna zrna za svaki uzorak te su iz tih podataka izračunate vrijednosti omjera veličine zrna (Tablica 19).

Tablica 19. Vrijednosti omjera duljine i širine zrna po uzorku.

Uzorak	$A_r / 1$	$\overline{A_r} / 1$	Uzorak	$A_r / 1$	$\overline{A_r} / 1$
<b>R1</b>	0,25	0,47	<b>K1</b>	0,51	0,40
	0,41			0,32	
	0,43			0,36	
<b>R2</b>	0,34	0,47	<b>K2</b>	0,42	0,44
	0,62			0,44	
	0,45			0,45	
<b>R3</b>	0,38	0,42	<b>K3</b>	0,47	0,51
	0,50			0,61	
	0,38			0,46	

Omjer veličine kristalnog zrna:  $\overline{A_r} = \frac{d_{\min}}{d_{\max}} [\mu m / \mu m]$

gdje su:  $d_{\min}$  - širina zrna (manja dimenzija),

$d_{\max}$  - duljina zrna (veća dimenzija).

Metodom kruga i crte određena je i veličina kristanog zrna svih toplinski nagriženih uzoraka  $Al_2O_3$  keramike (Tablica 20).

Tablica 20. Vrijednosti veličina kristalnog zrna uzoraka  $Al_2O_3$  keramike određene metodom kruga i crte.

Uzorak	Metoda crte, $G_1$	Metoda kruga $G_2$
R1	11	12
R2	11	11
R3	11	11
K1	13	11
K2	12	11
K3	11	10

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 17 može se uočiti da su slične vrijednosti prosječne veličine kristalnog zrna dobivene s obje metode. Prosječna veličina kristalnog zrna uzoraka  $Al_2O_3$  keramike oblikovane postupkom lijevanja varira u rasponu od G10 – G12. Pretvarajući iznos G definiran u normi ASTM E-112 u  $\mu m$  zaključuje se kako veličina zrna varira od 4  $\mu m$  - 11  $\mu m$ . Izrazi korišteni za izračun veličine kristalnog zrna:

- za metodu crte:  $L_s = L / M$  [mm]  $L$  – duljina linije,

$n = n_k / L_s$  [zrna/mm]  $L_s$  – stvarna duljina,

$l = 1 / n$   $M$  – povećanje,

$G = -6,644 \cdot \log l - 3,288$   $G$  – veličina zrna,

$n_k$  – broj zrna na liniji,
- za metodu kruga:  $N = M^2 \cdot (Nu + 0.5 \cdot Nk) / A$  [zrna/mm<sup>2</sup>]  $A$  – površina ,

$G = 3,322 \cdot \log N - 2,954$   $Nu$  – zrna u krugu,

$Nk$  – zrna na kružnici.



## **5. ZAKLJUČCI**

- Uzorci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike su oblikovani postupkom lijevanja 70%-tnih  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspenzija u gipsani kalup. Suspenzijama je variran udio disperzanta (Darvana) i pomoćnog sredstva za sinteriranje (spinela). Priređene su tri suspenzije koje su sadržavale različitu količinu Darvana (0,2%, 0,3% i 0,4%) i tri suspenzije koje su sadržavale različitu količinu Darvana (0,2%, 0,3% i 0,4%) i po 0,08 % spinela.
- Dimenzijska gustoća uzoraka sirovaca dobivenih postupkom lijevanja je u intervalu od  $2,27 \text{ g/cm}^3$  do  $2,66 \text{ g/cm}^3$ . Najveću gustoću sirovca ima uzorak dobiven iz suspenzije koja sadrži 0,2% Darvana i 0,4% spinela. Spinel ne utječe značajno na gustoću sirovaca. Porastom udjela Darvana raste gustoća sirovaca.
- Izmjerena gustoća sinteriranih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike je u intervalu od  $3,68 \text{ g/cm}^3$  do  $3,87 \text{ g/cm}^3$  što iznosi od 92,3% – 97,1% teorijske gustoće aluminij oksidne keramike ( $3,986 \text{ g/cm}^3$ ). Utjecaj aditiva se različito očituje kod pojedinih skupina uzoraka. Kod skupine uzoraka oznake R (bez dodatka spinela) sa porastom udjela Darvana raste i gustoća sinteriranih uzoraka. Kod skupine uzoraka oznake K (dodatak Darvana i spinela) gustoća je ujednačena uz beznačajna odstupanja.
- Skupljanje kao posljedica sinteriranja je prisutno po visini i promjeru baza uzoraka. Skupljanje uzoraka po bazi kreće se u rasponu od 10,8% do 16,8% sa najvećim skupljanjem za uzorak oznake K1, a najmanjim za uzorak oznake R3. Skupljanje uzorka po visini kreće se u rasponu od 10,5% do 15,8% sa najvećim skupljanjem za uzorak oznake K1, a najmanjim za uzorak oznake R2.
- Gubitak masa uzoraka tijekom sinteriranja je u intervalu 0,45% - 0,71%.
- Prosječna veličina kristalnih zrna svih uzoraka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramike je između 4 i 11  $\mu\text{m}$ . Uzorci koji su priređeni uz dodatak spinela nemaju pojavu abnormalnog rasta kristalnog zrna.

## **6. LITERATURA**

- [1] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, McGraw – Hill 1997.
- [2] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
- [3] keramika\_korema92.pdf – Svojstva i primjena tehničke keramike, prof. dr. Tomislav Filetin
- [4]. M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
- [5]. Chinn, R. E.: Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, USA, 2002.
- [6]. Ćurković, L., Rede, V., Panjan, P. Fudurić Jelača, M., Lalić, M., Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike, 57 (12), 549-553, (2008).
- [7] R. E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International and the American Ceramic Society, 2002.
- [8] H. Schumann, Metallographia, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
- [9] M. Fudurić Jelača, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008
- [10] Solomon Musikant, What every engineer should know about ceramics'
- [11] James S. Reed, Ceramics processing, 1995
- [12] Alan G. King, Ceramic Technology and Processing, Delhi 2005
- [13] <http://webmineral.com/data/Spinel.shtml>
- [14] ASM Metals Handbook Volume 9: Preparation and microstructural analysis of high- performance ceramics